JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

78640

BAND 55.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des fünfundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(22. Januar 1897.)

Seite

Wl. Ipatiew u. N. Wittorf: Zur Constitution von Isopren 1

Wl. Ipatiew: Ueber die Constitution und Synthese von Isopren 4

E. Beckmann: Untersuchungen in der Kampherreihe. 6. Abhandlung. Menthol und Reduction des Menthons . . . 14

Derselbe: Untersuchungen in der Kampherreihe. 7. Abhandlung. Borneol und Reduction des Kamphers 31

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XIV. R. Walther: Ueber isomere Amidine 41

Zweites und drittes Heft.

(12. Februar 1897.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

41. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine. VII. Abhandlung 49

42. C. Stoehr: Ueber cyklische Aether mehrwerthiger Alkohole (I. Ueber Glycerinäther) 78

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXII. Ad. Claus u. W. Günther: Zur Kenntniss der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure 94

Seite

C. Kym: Zur Kenntniss der p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigsäure, sowie einiger ihrer Derivate 113

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

X. G. Fortmann: Ueber Methylanthranilsäure und einige Chinazolinderivate 123

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XV. R. Walther: Dinitrilphenylhydrazone und deren Umlagerungswrodukte 137

Viertes und fünftes Heft.

(12. März 1897.)

Fr. Stolz: Zur Constitution der Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons 145

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CLXXIII. Ad. Claus u. Fr. Predari: Zur Kenntniss der Azoopiansäure 171

M. Fileti u. G. Ponzio: Umwandlung der Ketone in α-Diketone. II. Aliphatische Ketone $R.CH_2.CO.CH_2R'$ . . 186

Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Sulfone.

II. J. Troeger u. A. Hinze: Ueber das Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen und Halogenwasserstoff 202

W. Vaubel: Zur Kenntniss des im Kerne bromirten Phenacetins 217

Derselbe: Ueber die Ueberführung von Phenylhydrazin in Diazobenzol 220

Derselbe: Der Benzolkern. VIII.
Ueber die Enantiomorphie der Benzolderivate 221

Sechstes und siebentes Heft.

(15. April 1897.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXIV. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren 225

C. Paal und Br. Hildenbrand: Ueber Harnstoffderivate des o-Amidobenzylamins 238

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

43. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine. VIII. Abh. C. Stoehr und W. Detert: Ueber die Tricarbonsäure des Pyrazins und ihre Spaltungsprodukte 248

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

36. Abhandlnng: F. Stohmann und E. Haussmann: Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide der ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren . . 263

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XVI. W. Bretschneider: Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine 285

Achtes und neuntes Heft.

(17. Mai 1897.)

R. Walther und P. G. Schickler: Condensation von Säureestern und Cyaniden mittelst Natriumäthylats 305

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine . . 356

1. Ueber Di-o-amidodibenzylamin 360
2. Ueber die Bildung eines Thiazolderivates aus o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin 370
3. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamine 373

C. Willgerodt: Ueber Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidoverbindnngen 375

J. Troeger und F. Bolm: Ueber Sulfonketone der Naphthalinreihe 398

C. Schall: Notiz über Pentaphenylbiguanid 416

Bemerkung (E. v. Meyer) 416

Zehntes und elftes Heft.

(26. Juni 1897.)

Mit einer Tafel.

A. C. Geitel: Ueber die Einwirkung der Essigeäure auf Glycerin beim Erhitzen 417

A. C. Geitel: Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren, resp. Wasser. Mit einer Tafel 429

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXV. Ad. Claus und S. Baumann: Zur Kenntniss des Loretins 457

C. W. Blomstrand: Schlussworte in der Diazoisomeriefrage (mit Bemerkungen über Experimentelles von E. Bamberger) 481

K. Elbs und K. Kratz: Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure 502

R. Müller: Condensation von Guanidin und Harnstoff mit Oxalessigester (vorläufige Mittheilung) 505

J. Walter: Eine neue Waschflasche 508

Zwölftes Heft.

(12. Juli 1897.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXVI. Ad. Claus und Alex. Kaufmann: Zur Kenntniss der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure . . . 509

CLXXVII. Ad. Claus und Ad. Kaufmann: Ueber Methyl-Loretin und Lorenit 524

W. Vaubel: Ueber die Dissociationswärme der Elementarmoleküle 542

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XVII. R. Walther: Zur Kenntniss isomerer Diazoamidoverbindungen 548

R. Walther: Zur Kenntniss isomerer Amidine (Entgegnung) 552

Zur Constitution von Isopren;

von

Wl. Ipatiew und N. Wittorf.

Bei trockner Destillation von Kautchuk wird, wie zuerst Williams[1]) beobachtet hat, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_8, den man gewöhnlich Isopren nennt, erhalten. Bald nach der Entdeckung dieses Kohlenwasserstoffs wiederholte Bouchardat[2]) die Versuche von Williams und untersuchte die verschiedenen Produkte, die zusammen mit Isopren erhalten werden, und den Uebergang des letzteren in Dipenten $C_{10}H_{16}$ und in andere Condensationsprodukte, die nach ihrem Aussehen und ihrem Eigenschaften dem natürlichen Kautchuk ähnlich sind. Was aber die Constitution des Isoprens anbetrifft, so machte zwar Bouchardat Versuche in dieser Richtung, seine Bemühungen aber waren von keinem Erfolge gekrönt.

Auch spätere Untersuchungen[3]) haben wenig Licht über die Constitution von Isopren verbreitet.

Grössere Aufmerksamkeit verdient eine Arbeit von Godziatsky, der aus Isopren einen ungesättigten tertiären Alkohol erhalten hat. Diese Versuche gaben einige Winke über die Constitution von Isopren, leider aber wurden sie zu keinem Abschluss gebracht. Die Ursache der oben geschilderten Misserfolge muss man einerseits in der Unmöglichkeit, Isopren in reinem Zustande zu isoliren, suchen, andererseits aber in der Unzulänglichkeit der Methoden, die zur Unterscheidung von

[1]) JB. 1860, 494.

[2]) Compt. rend. 80, 1446; 89, 1117.

[3]) Chem. Soc. 45, 410; Chem. News 46, 120.

verschiedenen Klassen ungesättigter Kohlenwasserstoffe gedient haben.

Zur Aufklärung der Constitution von Isopren haben wir die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Isopren studirt.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Isopren hat schon Bouchardat zwei Produkte erhalten, C_5H_8HBr, und C_5H_8 2HBr, derer Constitution von ihm nicht untersucht worden ist. Da bei den Bedingungen, unter denen Bouchardat gearbeitet hatte, die Hauptmasse von Isopren in Harz verwandelt wird, so haben wir zur Vermehrung der Ausbeute Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung zu Isopren addirt.

Experimenteller Theil.

Para-Kautschuk in einer Menge von 400—500 Grm. wurde in kleine Stücke zerschnitten, in eine Retorte gebracht, die durch einen langen Kühler mit einer von Kältemischung umgebenen Vorlage verbunden war. Das in der Vorlage durch die trockene Destillation erhaltene Produkt wurde von gefrorenem Wasser abgegossen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Nach der Fractionirung wurde eine Portion des Kohlenwasserstoffs vom Siedep. 33°—38° isolirt.

Zum Kohlenwasserstoff, der mit Eiswasser gekühlt war, wurde tropfenweise 45procent. Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure im Ueberschuss hinzugefügt. Das erhaltene Produkt wurde mit Eiswasser gemischt, das abgeschiedene Bromür mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bei einem Druck von 16 Mm. destillirt.

Die Destillation begann bei einer Temperatur von 50°; eine sehr kleine Portion ging bis 74° über und bei 74°—75° destillirte die Hauptmasse des Produktes über; im Kolben ist nur eine unbeträchtliche Menge von harziger Substanz geblieben.

Die erste Fraction wurde mit Wasser so lange stehen gelassen, als man ihre Auflösung beobachten konnte; dann wurde sie durch ein nasses Filter filtrirt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und das aufschwimmende Oel untersucht, welches sich als Dimethyläthylcarbinol herausgestellt hat. Dimethyläthylcarbinol konnte nur durch Zersetzung mit Wasser aus tertiärem

Amylbromid entstehen, welches bei der Addirung von einem Molekül Bromwasserstoff zu Trimethyläthylen erhalten war. Aus den oben beschriebenen Versuchen folgt, dass im Isopren unbedingt Trimethyläthylen vorhanden ist.

In der zweiten, bei 74°—75° siedenden Fraction wurde der Bromgehalt nach Carius bestimmt.

0,5380 Grm. Substanz gaben 0,8821 Grm. AgBr, entsprechend 0,3753 Grm. Br oder 69,75% Br.

Die Formel $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 69,56% Br.

Das spec. Gew. des Bromürs wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	16,8934
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	17,8944
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	18,5920
Spec. Gew. bei 0°	1,6969.

Die Ausbeute von Dihydrobromid beträgt die zweifache Menge des angewandten Kohlenwasserstoffs. Nach dem Siedepunkt und spec. Gew. war das Bromür dem β-Dimethyltrimethylendibromid ähnlich, welches bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dimethylallen[1]) entstanden war. Um ihre Identität festzustellen, wurde das erhaltene Bromür in das zugehörige Glycol verwandelt.

Zu diesem Zweck wurde das Bromür mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung in einem Kolben am aufsteigenden Kühler sieben Stunden lang erwärmt, wobei es sich vollständig löste, Die Flüssigkeit wurde mit einem Dephlegmator zu einem sehr kleinen Volumen concentrirt, fünfmal mit Alkohol extrahirt und mit einem gleichen Volumen Aether verdünnt. Nach Entfernen des Alkohols und Aethers wurde das Gylcol destillirt; dabei ging die Hauptmasse bei 201°—203° über und hatte alle Eigenschaften von β-Dimethyltrimethylenglycol.

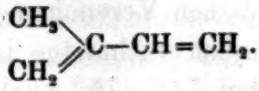
Das spec. Gew. des Glycols wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	16,8934
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	17,8934
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	17,8904
Spec. Gew. bei 0°	0,9960.

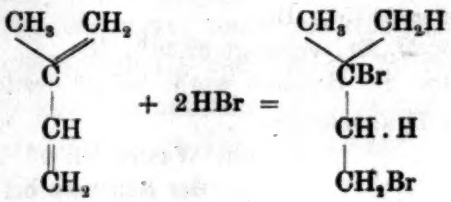
Aus Vorigem ist zu ersehen, dass das aus Isopren erhaltene Bromür zweifellos die Constitution von β-Dimethyltrimethylendibromid hat. Wenn wir die Annahme machen, dass Isopren

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 149.

eine offene Kette von Kohlenstoffatomen hat, so kann es nur asymmetrisches Methyldivinyl sein:



Bei der Addirung von Bromwasserstoff müssen wir β-Dimethyltrimethylendibromid erhalten,



wobei das erste Molekül der allgemeinen Regel gemäss sich addirt, das zweite Molekül aber bei der Addirung im Gegensatz zu dieser Regel sich verhält.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.

Ueber die Constitution und Synthese von Isopren;

von

Wl. Ipatiew.

In meiner Untersuchung [1]) über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Allen und Acetylenkohlenwasserstoffe habe ich ein Verfahren zur Unterscheidung der bisubstituirten Acetylene von den Kohlenwasserstoffen der Allenreihe mittelst Addirung von Bromwasserstoff in Essigsäurelösung und das verschiedene Verhalten der erhaltenen Bromüre zur Kaliumcarbonatlösung vorgeschlagen. Meine späteren Arbeiten über das Diäthylallen [2]) haben aber gezeigt, dass die Einwirkung von Kaliumcarbonat nicht immer zum Ziel führt, und deshalb nicht als allgemeines Mittel zur Aufklärung der Constitution der Bromüre dienen kann.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 145.

[2]) Ber. **29**, 909.

Deshalb habe ich mich, um die Constitution der Dihydrobromide zu erkennen, die man bei der Addirung von 2 Mol. Bromwasserstoff zu Allenkohlenwasserstoffen erhält, der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge im Kolben mit aufsteigendem Kühler bedient.

Obwohl die Bromüre, bei denen Bromatome bei nicht benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden, bis jetzt der Untersuchung noch nicht unterzogen waren, so konnte man doch voraussehen, dass die erhaltenen Produkte gestatten würden, einigermaassen ihre Constitution und folglich auch die Constitution der Kohlenwasserstoffe, aus denen sie erhalten sind, aufzuklären. Die erste Voraussetzung, wie man aus der folgenden Beschreibung ersehen wird, hat sich durchaus bestätigt; was aber die Constitution der Kohlenwasserstoffe anbetrifft, so kann diese Frage nur theilweise gelöst werden.

Bis jetzt wurde nur das Verhalten des β-Dimethyltrimethylendibromids zu alkoholischer Kalilauge studirt und, obwohl noch nicht alle Produkte dieser Reaction vollständig untersucht sind, so habe ich doch beschlossen, des Interesses wegen, das die erhaltenen Resultate darbieten, sie noch vor Abschluss der ganzen Arbeit zu publiciren. β-Dimethyltrimethyldibromid kann man nach zweierlei Methode darstellen: entweder durch Addiren von Bromwasserstoff zu Dimethylallen oder zu Isopren[1]). Die ersten Versuche der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wurden mit β-Dimethyltrimethylendibromid, das durch Addirung von Bromwasserstoff zu Isopren dargestellt war, ausgeführt.

Das erhaltene β-Dimethyltrimethylendibromid wurde unter vermindertem Druck (22—24 Mm.) destillirt und ging vollständig bei 83°—84° über.

In einem Kolben mit aufsteigendem Kühler wurde alkoholische Kalilauge, die durch Lösen von 55 Grm. Kali in 70 Grm. 90prozent. Alkohols dargestellt war, gegossen; zu der auf einem Wasserbade erwärmten Kalilauge wurden aus einem Trichter mit Hahn im Laufe von ungefähr $2^1/_2$ Stunden 39 Grm. des Bromürs zugetröpfelt. Die Reaction verläuft im Anfang sehr stürmisch, so dass jeder Tropfen eine Explosion hervorruft,

[1]) S. vorige Abhandlung.

wird aber allmählich ruhiger und zum Schluss kann man das Bromür viel schneller zufügen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Inhalt des Kolbens zur Lösung des Bromkaliums mit Wasser verdünnt und die aufschwimmende ölige Schicht mit Wasserdampf destillirt. Das in der gut gekühlten Vorlage erhaltene Produkt wurde mit kaltem Wasser zur Entfernung des Alkohols gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und in einer Menge von 12 Grm. mit einem Dephlegmator fractionirt. Bei 33° fing das Produkt zu destilliren an, und bis 34° ging in die Vorlage, die mit einem Kältegemisch umgeben war, ein Kohlenwasserstoff von einem starken, charakteristischen Geruch über. Dann stieg das Thermometer plötzlich auf 120° und bis 122° destillirte die Hauptmenge des Produktes über, im Kolben waren nur einige Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit geblieben.

Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs.

Der Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 33°—34° wurde noch einmal mit einem Normalthermometer (im Dampf bis 45°) destillirt und ging, ohne irgend welchen Rest zu hinterlassen, vollständig bei 32°—33° über; im Ganzen habe ich 1,2 Grm. des Kohlenwasserstoffs bekommen. Der erhaltene Kohlenwasserstoff gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge, konnte folglich kein monsubstituirtes Acetylen sein. Er konnte aber auch kein bisubstituirtes Acetylen sein, weil alle Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit der Formel C_5H_8 einen höheren Siedepunkt haben. Das normale Produkt der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf β-Dimethyltrimethylendibromid sollte eigentlich Dimethylallen sein, aber dessen Siedepunkt 40°—41° liegt 8° höher als der Siedepunkt des erhaltenen Kohlenwasserstoffs. Um den Versuch zu wiederholen und auch in den Besitz einer grösseren Menge von Kohlenwasserstoff zu gelangen, damit seine Constitution festgestellt werde, habe ich beschlossen, denselben aus β-Dimethyltrimethylendibromid zu bereiten, indem ich letzteres auf eine andere Weise, nämlich aus Dimethylallen darstellte. Das erhaltene Bromür destillirte bei 17 Mm. Druck bei 75°—76° über und eine Bromanalyse ergab folgendes Resultat:

0,5808 Grm. Substanz gaben 0,9481 Grm. AgBr, entsprechend 0,4034 Grm. Br oder 69,45 % Br.

Die Formel $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 69,56 % Br.

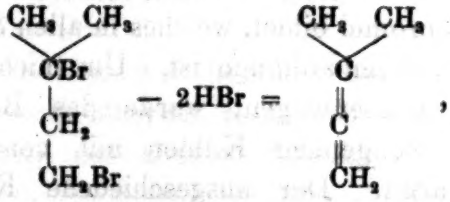
Der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wurden im Ganzen 75 Grm. Bromürs unterworfen.

Beim ersten Versuche wurden 40 Grm. des Bromürs zu einer siedenden alkoholischen Kalilauge, die aus 60 Grm. Aetzkali und 70 Grm. 90procent. Alkohols zusammengesetzt war, zugegeben.

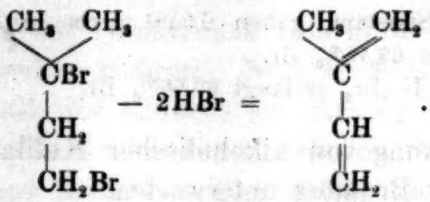
Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Produkt wurde mit einem Dephlegmater und Normalthermometer fractionirt. Die Destillation begann bei 32,5° und bis 34° ging in die Vorlage der Kohlenwasserstoff über; dann stieg das Thermometer plötzlich auf 120°, und hier innerhalb zwei Grade ging die Hauptmasse des Produktes über. Der Kohlenwasserstoff wurde noch einmal mit Normalthermometer destillirt und destillirte bei 32°—33°. Im Ganzen wurden 1,4 Gr. des Kohlenwasserstoffs erhalten.

Beim zweiten Versuch wurden 35 Grm. des Bromürs zu einem Gemisch von 80 Grm. Aetzkali und 80 Grm. 90procent. Alkohols hinzugefügt; die Resultate waren dieselben, wie beim ersten Versuch: der Kohlenwasserstoff ging bei 32°—33° über.

Wenn wir die eben beschriebene Reaction genauer betrachten, so können wir zwei Fälle der Abspaltung von Elementen des Bromwasserstoffs erwarten. Ein Molekül Bromwasserstoff wird in beiden Fällen auf dieselbe Weise abgespalten; was aber das andere Molekül anbetrifft, so kann seine Abspaltung in zwei Richtungen sich vollziehen: entweder wird durch das bei dem tertiären Kohlenstoff stehende Brom Wasserstoff der Methylengruppe oder den Methylgruppen entzogen. Im ersten Fall müssten wir Dimethylallen



im zweiten Fall einen Diäthylenkohlenwasserstoff, ein bis jetzt unbekanntes Isomeres von der Formel C_6H_8. erhalten:



Folglich läuft die Aufklärung der Constitution vom Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkt 32°—33° darauf hinaus, zu beweisen, dass in dessen Molekül zwei doppelte Bindungen vorhanden und dass diese Bindungen nicht benachbart sind. Um die erste Frage zu entscheiden, wurde zu dem Kohlenwasserstoff ein Ueberschuss von 45 procent. Bromwasserstofflösung in Eisessig tropfenweise zugesetzt. Nach halbstündigem Stehen wurde das Produkt mit Eis und Wasser zersetzt, das ausgeschiedene Bromür mit Soda und Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. 6 Grm. des Bromürs wurden unter vermindertem Druck von 12 Mm. fractionirt. Die Destillation begann bei 72° und bis 73° ging das ganze Bromür über; im Kolben war nur ein Tropfen harziger Substanz geblieben. Die Ausbeute des Bromürs war fast die theoretische.

In dem Bromür wurde der Bromgehalt nach der Methode von Carius bestimmt.

0,3789 Grm. Substanz gaben 0,6174 Grm. AgBr, entsprechend 0,2627 Grm. Br oder 69,33 % Br.

Die Formel $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 69,56 % Br.

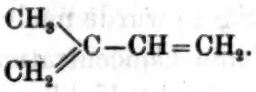
Das spec. Gew. des Bromürs wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	16,8850
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	17,8862
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	18,5880
Spec. Gew. bei 0°	1,7009.

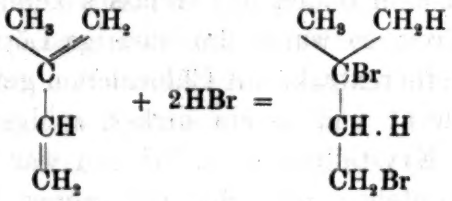
Aus Vorstehendem erhellt, dass der Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 32°—33° zwei Moleküle Bromwasserstoffs addirt und ein Dihydrobromid bildet, welches in allen Stücken β-Dimethyltrimethylendibromid ähnlich ist. Um mich vollständig von der Identität zu überzeugen, wurde das Bromür in einem Kolben am aufsteigenden Kühler mit conc. alkoholischer Kalilauge erwärmt. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff hatte einen charakteristischen Geruch und gab keine Niederschläge mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silber-

nitratlösungen; Das andere Reactionsprodukt war eine Substanz, die dieselben Eigenschaften, hatte wie die Fraction 120°—122°, die bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf β-Dimethyltrimethylendibromid erhalten worden war.

Durch die Addition von Bromwasserstoff wird ganz exact festgestellt, dass in dem untersuchten Kohlenwasserstoff zwei doppelte Bindungen vorhanden sind, und da derselbe einen anderen Siedepunkt als Dimethylallen hat, so kann er nur asymmetrisches Methyldivinyl sein:



Bei Addirung von Bromwasserstoff zu einem solchen Kohlenwasserstoffe müssen wir β-Dimethyltrimethylendibromid erhalten:



Um zu beweisen, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff wirklich Methyldivinyl ist, musste noch gezeigt werden, dass in demselben die zwei doppelten Bindungen nicht benachbart sind.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich die Einwirkung von unterchloriger Säure studirt, einerseits, weil dieselbe schon vielmals bei den Diäthylenkohlenwasserstoffen [1]) angewendet worden ist, wobei als Produkte der Reaction immer Dichlorhydrine entstanden, derer Charakterisirung keine besondere Schwierigkeit darbietet; andererseits, weil Favorsky und Mokiewsky [2]) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isopren zwei Produkte, ein Monochlorhydrin $C_5H_{11}ClO$ und $C_5H_{10}Cl_2O_2$, erhalten hatten.

Die genannten Forscher haben gezeigt, dass das erste Produkt aus Trimethyläthylen entstehet, welches im Isopren immer zugegen ist; das andere Produkt aber, welches ein

---

[1]) Henry, Ber. 7, 415; Przybytek, Ber. 18, 1351, 2281; 20, 3241.
[2]) Chem.-Zeitung 1895, Nr. 101.

krystallinischer Körper vom Schmelzp. 81° ist, nichts anderes als das Produkt der Addition von zwei Molekülen unterchloriger Säure zum Kohlenwasserstoff der Formel C_5H_8 darstellt.

Dieser Umstand war insofern wichtig, als im Falle, wenn es mir gelingen sollte, aus meinem Kohlenwasserstoff dasselbe Dichlorhydrin zu erhalten, welches aus Isopren dargestellt war, es mir ermöglicht würde die bis jetzt noch nicht entschiedene Frage über die dem Isopren zukommende Constitution zu beantworten.

Die unterchlorige Säure wurde nach Eltekow's Verfahren dargestellt und hatte eine Concentration von ungefähr 3%. Zur Reaction wurde 1 Grm. des Kohlenwasserstoffs angewendet und unter Kühlung mit Eiswasser zu demselben allmählich etwas weniger, als zwei Moleküle unterchloriger Säure zugesetzt. Da auf dem Boden des Gefässes keine Chlorprodukte zu bemerken waren, so wurde die wässrige Lösung mit Aether extrahirt, der Aetherextrakt mit Chlocalcium getrocknet, filtrirt, der Aether entfernt und so ein dickes, zähiges Oel erhalten, das schnell zur Krystallisation zu bringen war. Die Krystalle wurden auf Thonteller gebracht, mit wenig Petroläther gewaschen und aus heissem Petroläther umkrystallisirt. Die erhaltene Substanz wurde bei der Untersuchung als C_5H_8 identificirt; sie hatte dieselben Eigenschaften, wie das Produkt, das Faworsky und Mokiewsky erhalten hatten, schmolz bei 81°, war leicht löslich in Alkohol-Chloroform, ziemlich schwer in Wasser und sehr schwer in kaltem Petroläther. Sie reducirte weder eine amoniakalische Lösung von Silberoxyd, noch Fehling'sche Flüssigkeit und schied nicht Jod aus einer Jodkaliumlösung aus.

Durch Addirung von unterchloriger Säure zum erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 32°—33° wird exact festgestellt, dass derselbe die Constitution von Methyldivinyl hat, weil die Allenkohlenwasserstoffe[1]) bei Einwirkung von unterchloriger Säure sich anders verhalten.

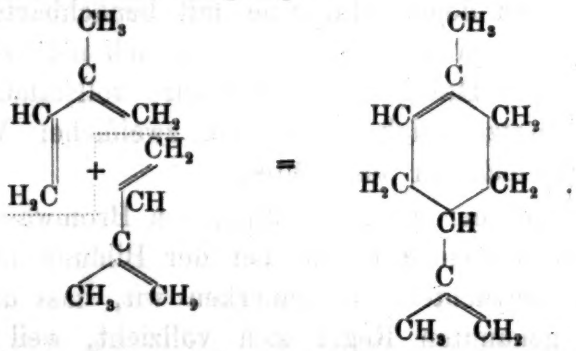
Die erhaltenen Daten erlauben die Frage zu entscheiden, was eigentlich Isopren sei.

---

[1]) Faworsky, Dissertation „Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen" etc. Ipatiew, dies. Journ. [2] 53, 159.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Isopren wird dasselbe Dihydrobromid erhalten, das man auch aus Methyldivinyl bekommt; bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isopren und auf Methyldivinyl entsteht dasselbe Dichlorhydrine. Da Methyldivinyl durch die Reaction von alkoholischer Kalilauge auf β-Dimethyltrimethylendibromid erhalten wird, wobei die Möglichkeit der Bildung eines geschlossenen Ringes ausgeschlossen ist, so ist klar, dass Isopren eine offene Kette von Kohlenstoffatomen hat und nichts andres, als asymmetriches Methyldivinyl ist. Folglich bildet den Hauptbestandtheil von Isopren Methyldivinyl vom Siedep. 32°—35°, dem in kleiner Menge Trimethyläthylen beigemischt ist; ein solches Gemisch siedet bei 33°—38°.

Mit der Klarlegung der Constitution von Isopren wird auch verständlich, wie aus demselben Dipenten entstehen kann, dessen Bildung aus Isopren Bouchardat und Wallach beobachtet haben. Zwei Moleküle Dipenten werden nach folgendem Schema zusammengelagert.



Aus diesem Schema ist ersichtlich, dass die Vereinigung bei denjenigen Kohlenstoffatomen, die doppelte Bindungen haben, stattfindet und folglich keine Nothwendigkeit besteht, irgend welche Umlagerungen anzunehmen.

Untersuchung der Fraction 120°—122°.

Das zweite Produkt, 120°—122°, das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf β-Dimethyltrimethylendibromid erhalten wird, ist noch nicht völlig untersucht; einige Daten[1]) erlauben den Schluss zu ziehen, dass es einen ungesättigten Ester $C_5H_9—O—C_2H_5$ darstellt.

[1]) Ber. 29, 909.

Theoretischer Theil.

Die Entstehung von Methyldivinyl aus β-Dimethyltrimethylendibromid durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge ist eine Thatsache, die im Widerspruch mit einigen Regelmässigkeiten, die in der Reihe der Fettkohlenwasserstoffe festgestellt sind, steht. Eine solche Regelmässigkeit betrifft die Reihenfolge der Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure von Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe und will als Gesetz aufstellen, dass das Halogen Wasserstoff von dem Kohlenstoffatom, das am wenigsten hydrogenisirt ist, abgespaltet. Diese Regel galt als unerschütterlich, bis Georg Wagner gezeigt hatte, dass die Abspaltung der Halogenwasserstoffsäuren von den Monohaloidderiraten der Kohlenwasserstoffe sich in zwei Richtungen vollzieht, wobei jedoch die Beobachtung gemacht wurde, dass das Hauptprodukt der Reaction nach der oben genannten Regel entsteht. Was aber die Dihalogenderivate der Kohlenwasserstoffe, bei denen Halogene mit benachbarten Kohlenstoffen verbunden sind, betrifft, so entsprach bei denselben die Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure vollständig der aufgestellten Gesetzmässigkeit, und ein zweifacher Verlauf der Reaction war nicht zu beobachten.

Wenn wir aber die Abspaltnng von Bromwasserstoff aus β-Dimethyltrimethylendibromid bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs betrachten, so bemerken wir, dass dieselbe entgegen der genannten Regel sich vollzieht, weil Brom ein Wasserstoffatom nur der Methylgruppe, obwohl in der Nachbarschaft sich auch eine Methylengruppe befindet, entzieht.

Um die Reihenfolge der Abspaltung und die Addirung von Halogenwasserstoffsäuren zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu erklären, wurden zwei Hypothesen aufgestellt, die beide ihre Begründung in der Stabilität der Kohlenwasserstoffmoleküle suchten. Die erste Hypothese nahm an, dass die Stabilität der Kohlenstoffmoleküle von ihrer Symmetrie abhängig ist. Die zweite Hypothese, die auch die erstere nicht ausschloss, und die von Faworsky hauptsächlich für Acetylen- und Diäthylen-Kohlenwasserstoffe entwickelt war, meinte, dass die Stabilität der Moleküle durch die Anhäufung von Methyl-

gruppen in den Kohlenwasserstoffen und die Concentration der doppelten und dreifachen Bindungen zum Centrum der Moleküle bedingt wird. Auf Grund der genannten Hypothese könnte man meinen, dass die Entstehung von Methyldivinyl aus β-Dimethyltrimethylendibromid unmöglich sei, da sein Molekül asymetrisch ist und bei seiner Bildung keine Vermehrung, sondern Verminderung von Methylgruppen stattfindet.

Und obwohl seine Bildung unter den von mir beschriebenen Bedingungen beobachtet war, so könnte man doch, auf dem Boden der genannten Hypothesen stehend, erwarten, dass sein Molekül verhältnissmässig unbeständig sei und dass es leicht zu Dimethylallen zu isomerisiren sein werde.

Untersuchungen in der Kampherreihe;

von

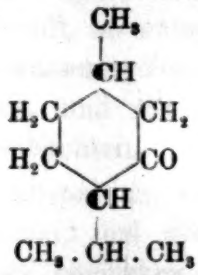
E. Beckmann.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

Sechste Abhandlung.[1])

Menthol und Reduction des Menthons.

Nachdem es gelungen war, aus dem natürlichen L-Menthol durch vorsichtige Oxydation ein L-Menthon darzustellen und dieses in ein rechtsdrehendes isomeres zu verwandeln, erschien es wünschenswerth, aus beiden Menthonen die zugehörigen Menthole darzustellen. Von vornherein war anzunehmen, dass beim Reductionsvorgang eine theilweise Invertirung beider Menthone eintreten würde; in welchem Masse, blieb durch den Versuch zu bestimmen. Den herrschenden Anschauungen zufolge kann Menthon von der Constitution



mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffsystemen in vier stereoisomeren Modifikationen vorkommen, von denen je zwei die Spiegelbilder von einander sind. Aus dem L-Menthon würde sein Spiegelbild hervorgehen, wenn bei beiden asymmetrischen Kohlenstoffsystemen eine Verwandlung ins Spiegelbild stattfände. Das aus dem L-Menthon hervorgehende R-Menthon verhält sich nun aber zufolge früherer Untersuchungen, z. B. nach der Drehung der Menthonoxime, nicht wie das Spiegelbild des Ausgangsmaterials, (auf die annähernd gleich grosse Drehungsintensität der Menthone ist kein grosses Gewicht zu legen, da es fraglich bleibt, ob die Invertirung durch Schwefel-

[1]) Vergl. Ann. Chem. 250, 322; 262, 1; 289, 362; Ber. 29, 418; Ann. Chem. 292, 1.

säure zu Ende geführt wird). Deshalb wurde geschlossen, dass nicht beide asymmetrische Systeme, sondern nur das dem Carbonyl am nächsten stehende einen Platzwechsel der Substituenten erfährt.

Zu den beiden asymmetrischen, sich nicht kompensirenden Systemen kommt bei der Ueberführung in Menthol, d. h. der Verwandlung der Carbonylgruppe CO in die sekundäre Alkoholgruppe CHOH, ein drittes asymmetrisches Kohlenstoffsystem, welches voraussichtlich durch keines der beiden andern kompensirt wird. Die Zahl der möglichen stereoisomeren Menthole beträgt demnach acht, welche sämmtlich entstehen können, wenn infolge theilweiser Invertirung bei der Reduktion immer beide Menthone vorhanden sind. Wir werden übrigens sehen, dass unter allen Umständen ein linksdrehendes Mentholgemisch resultirt, aus welchem natürliches L-Menthol erhalten werden kann.

Im Nachstehenden wird berichtet werden:

1. über Eigenschaften und einige Derivate des natürlichen L-Menthols.
2. über die Trennung von Menthol und Menthon,
3. über Verfahren zur Reduction,
4. über Eigenschaften der Reductionsprodukte.

1. Natürliches Menthol und einige seiner Derivate.

Menthol. — Das verwendete, von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogene Menthol schmolz bei 43°, destillirte vollkommen zwischen 211°—213° und drehte pro 100 Mm. bei 20°[1]):

a) in 20prozent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -8{,}01°$; $[\alpha]_D = -49{,}3°$.

b) in 10prozent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -4{,}07°$; $[\alpha]_D = -50{,}7°$.

---

[1]) Alle Beobachtungen des Drehungsvermögens sind in einem Laurent'schen Apparat vorgenommen worden, welcher die Ablesung von Minuten gestattete. Das Drehungsvermögen bezieht sich auf Natriumlicht, eine Flüssigkeitssäule von 100 Mm. und eine Temperatur von 20°.

Gewöhnlich wurden alkoholische Lösungen verwendet, welche in 100 Gewichtstheilen 20 Gewichtstheile Substanz enthielten.

Wie bereits früher angegeben, lassen concentrirte Kalilauge wie verdünnte Schwefelsäure die optischen Eigenschaften unverändert.

Mentholnatrium. — Dasselbe lässt sich erhalten durch Erhitzen von molekularen Mengen Menthol und Natrium auf 200° in einer Wasserstoffatmosphäre. Die zuerst geschmolzene Masse wird bald vollkommen fest. Das zum Theil freibleibende Menthol wird durch den Wasserstoff zum grössten Theil entfernt. Höhere Temperatur bringt die Substanz wieder zum Schmelzen, wobei jedoch leicht etwas Zersetzung eintritt. An der Luft wird selbst das erkaltete Reactionsprodukt sehr leicht verändert, bei grösseren Massen unter erheblicher Entwickelung von Wärme und Dämpfen.

Analyse:

0,301 Grm. Substanz gaben 0,1112 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}NaO$:	Gefunden:
Na	12,94	11,98 %.

Benzoylester. — Diese gut krystallisirende und schwerflüchtige Verbindung ist wichtig für die Isolirung und Charakterisirung von L.-Menthol und, wie gezeigt werden wird, zur Abtrennung seiner Isomeren.

Bereits Arth hat Benzoylmenthol durch Erhitzen von natürlichem Menthol mit Benzoësäure in geschlossenem Gefäss auf 200° erhalten. Sehr leicht wird das Menthol in die Benzoylverbindung durch 2—3stündiges Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid im Oelbad auf 160°—170° übergeführt.

Zur Entfernung vorhandener Benzoësäure genügt Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge. Ueberschüssiges Benzoësäureanhydrid kann von dem Benzoylester getrennt werden, indem man das Gemisch in absolutem Alkohol auflöst und die Lösung in eine kalt gehaltene Lösung von der mehr als zureichenden Menge Natrium in Alkohol einträgt. Dabei wird das Anhydrid sofort in Natriumbenzoat (und wenig Aethylbenzoat) übergeführt, während der Benzoylester fast seiner ganzen Menge nach unverändert bleibt. Die Entfernung des Anhydrids gelingt auch durch Kochen mit Sodalösung bis zur Constanz des Titers oder mit erneuten Mengen Wassers bis zum fast völligen Verschwinden der Säurereaction.

Mischungen mit Benzoësäureanhydrid erstarren zwar langsamer als das reine Benzoylmenthol, werden aber schliesslich auch ganz fest.

Die reine Verbindung schmilzt bei 54,5° und dreht in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -14{,}97°$, $[\alpha]_D = -90{,}72°$ (Arth 54° Schmelzpunkt und — 90,92° spec. Drehung).

Auf dem Wasserbade und im Wasserdampfstrom findet nur sehr langsame Verflüchtigung der Substanz statt. Menthol und Menthon können bei ihrer grösseren Flüchtigkeit leicht abgetrennt werden.

Stearinester. — Zur Isolirung von Menthol und ähnlichen Alkoholen kann bisweilen zweckmässig Stearinsäureanhydrid dienen, weil es zu sehr schwer flüchtigen Estern führt. Das bisher noch nicht beschriebene Anhydrid wird am einfachsten genügend rein in der Weise erhalten, dass man auf getrocknetes Natriumsalz der Handelsstearinsäure, welches in Benzol suspendirt ist, die berechnete Menge Phosphoroxychlorid wirken lässt und nach Abfiltriren des Chlornatriums das Benzol verjagt.

Die Darstellung des Stearinsäureesters geschieht analog wie bei der Benzoylverbindung durch mehrstündiges Erhitzen auf 160°—170°. Schmelzp. 39°.

2. Trennunng von Menthol und Menthon.

Will man das Menthol aus einem Gemenge mit Menthon isoliern, ohne es zu verestern, so kann man das letztere oximiren und durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernen. Invertirungen finden dabei nicht statt. Nach diesem Verfahren lässt sich auch Menthon aus ätherischen Oelen extrahiren.

Wird z. B. ein Gemenge von je 2,3 Grm. Menthol und Linksmenthon in der 3fachen Menge Alkohol gelöst unter Zusatz von überschüssigem Hydroxylamin (1,5 Grm.) und der entsprechenden Menge von Natriumbicarbonat (2,4 Grm.) 15 Minuten lang auf dem Wasserbade gelinde erhitzt und mit Wasser versetzt, so erhält man beim Ausschütteln mit Aether und Abdunsten etwa 5 Grm. eines dünnflüssigen Oeles, bestehend aus Menthol und Linksmenthonoxim. Nach etwa viermaligem

Ausschütteln mit je 25 Grm. verdünnter Schwefelsäure (1,17 spec. Gew.) wird das nicht gelöste Menthol völlig fest und schmilzt bei 43° (Drehung normal; in 20prozent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -8{,}01°$ oder $[\alpha]_D = -49{,}3°$. Zur Gewinnung des Oxims aus der schwefelsauren Lösung wird nach Zusatz von Eisstücken mit Natronlauge übersättigt und nach Einleiten von Kohlensäure mit Aether extrahirt. (Erwärmen bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure führt leicht zur Verseifung des Oxims).

Das Oxim zeigt etwas mehr als normale Linksdrehung (alkohol. Lösung 1+4: $\alpha_D = -7{,}5$ statt 6,9°), ist aber gewöhnlich nicht ganz fest und schmilzt bei 47°—49° (statt 58°), also etwas zu niedrig. Wahrscheinlich sind die Abweichungen durch einen geringen Mentholgehalt bedingt.

Bei den später zu erwähnenden Trennungen reduzirter Menthole nach diesem Verfahren wird nicht immer festes Menthol gewonnen. Die Entfernung des Oxims mit Schwefelsäure lässt sich dann an der Klärung der zunächst emulsionsartig getrübten wässrigen Schicht erkennen.

3. Verfahren zur Reduction.

a) Bei Gegenwart von Alkohol.

Die beiden Menthone werden in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium sowohl bei Siedehitze als auch bei Eiskälte reducirt. Durch Anwendung von absolutem Alkohol wird die Reduction vollständiger, auch hält dieser das Natriumalkoholat besser gelöst als wasserhaltiger.

Amalgamirung des Natriums ist nicht zu empfehlen. Behandlung mit Zink und alkoholischer Alkalilauge oder alkoholischer Salzsäure üben nur geringe reducirende Wirkung aus. Charakteristisch für die in alkoholischen Lösungen entstehenden Produkte ist ihre völlige Flüchtigkeit im Wasserdampfstrom. Nicht verändertes Menthon geht leichter, das Menthol etwas schwerer, aber vollkommen über.

Versuche:

1. 25 Grm. Linksmenthon, 250 Grm. Alkohol, 25 Grm. Na, zum Sieden erwärmt, Produkt mit Wasser abgeschieden und mit Hydroxylamin von Menthon befreit. Drehung der 20 procent. alkoholischen Lösung: $\alpha_D = -4{,}07°$, $[\alpha]_D = -25{,}0°$.

2. Rechtsmenthon lieferte bei 2maliger Reduction in Siedehitze ein Präparat, welches bei Hydroxylaminbehandlung fast nichts abgab und auch die Drehung kaum änderte.

20procent. alkoholische Lösung: $\alpha_D = -4{,}00°$; $[\alpha]_D = -24{,}5°$.

3. Rechts-Menthon unter Null-Grad reducirt. Von Menthon befreit. Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung: $\alpha = -4{,}41°$; $[\alpha]_D = -27{,}1°$.

Wie aus vorstehenden Versuchen erhellt, sind die aus Links- und Rechtsmenthon in Hitze und Kälte hervorgehenden Präparate in Bezug auf Drehung wenig verschieden. Alle weisen Linksdrehung auf wie natürliches Menthol, jedoch in geringerem Grade. (Links-Menthol dreht in 20prozent. Lösung $\alpha = -8{,}01°$; $[\alpha]_D = -49{,}3°$.)

Auch die sonstigen Eigenschaften der Reductionsprodukte stimmen überein. Dieselben werden durch das Zurückhalten geringer Mengen Lösungsmittel (Alkohol, Aether, Petroläther) zunächst leicht mehr oder weniger flüssig erhalten. Durch Verrühren oder Ausbreiten an der Luft lassen sich aber die Präparate in trockene Pulver überführen. Destillirt man mit Wasserdämpfen, so erstarren die letzten Partien im Kühler.

Für sich destilliren die Reductionsprodukte wie normales Menthol zwischen 211°—213° vollkommen über, wobei die Drehung sich nur wenig verändert. Auch gegen Kalilauge sowie verdünnte Schwefelsäure scheinen die Reductionsprodukte gleich normalem Menthol ziemlich wiederstandsfähig zu sein.

Das Präparat von Versuch 2 veränderte bei 6stündigem Kochen mit 25procent. wässriger Kalilauge die Drehung von —4,00° auf —4,1° in 20procent. alkoholischer Lösung.

Bei $2^1/_2$stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1,17 spec. Gew.) entstand Nebengeruch nach Kohlenwasserstoff, die Drehung veränderte sich aber nur von —4,00° auf —4,47°.

Dass bei der Reduction Rechts- wie Links-Menthon betheiligt sind, ergiebt die Oxydation mit Chromsäuremischung unter den früher[1]) angegebenen Vorsichtsmassregeln.

Das Produkt aus dem Präparat 2 drehte bei 2maliger Darstellung übereinstimmend in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +2{,}5°$ (Links-Menthon, zum Vergleich dargestellt, drehte in solcher Lösung = —4,16°). Die völlige Löslichkeit des daraus dargestellten Oxims in verdünnter Schwefelsäure zeigte, dass nur Keton vorlag.

[1]) Ann. Chem. 250, 325. 1888.

Aus Präparat 1 resultirt in analoger Weise Menthon, welches drehte in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +2{,}3°$.

Das Oxim drehte in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +2{,}66°$ (statt $= -6{,}8°$ für L-Menthonoxim).

Die Reductionsprodukte enthalten natürliches L.-Menthol und dessen Isomeren; dies ergiebt die Ueberführung in Benzoylester. Behandlung der Präparate mit Benzoësäureanhydrid liefert grosse Mengen Menthyl-Benzoat, welches vollkommen rein auskrystallisirt und in Schmelzpunkt und Drehung mit dem aus natürlichem Menthol erhaltenen übereinstimmt.

Als die dem festen, normalen Benzoylmenthol in geringer Menge anhaftende ölige Substanz abgepresst und mit alkoholischem Kali verseift wurde, resultirte nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen ein nicht einheitlicher krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 64°—74°, welcher bis auf Weiteres als Isomenthol bezeichnet werden soll.

Derselbe zeigte geringe Rechtsdrehung in 20procent. alkoholischer Lösung, $\alpha = +0{,}93$. Das daraus dargestellte Menthon drehte stärker rechts als durch Invertirung erhaltenes Rechtsmenthon; Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung: $+6{,}77°$ statt für Rechts-Menthon $+5{,}0°$.

b) Bei Abwesenheit von Alkohol, bezw. von Lösungsmitteln, welche mit Natrium nascirenden Wasserstoff liefern. Um das Isomenthol leichter zugänglich zu machen, wurde versucht, durch Modificiren des Reductionsverfahrens die Bildung desselben zu begünstigen. Es lag nahe, dass bei Vermeidung von überschüssigem Alkali und höherer Temperatur, welche auf eine Invertirung des Rechtsmenthons hinwirken, mehr Isomenthol erhalten werde. Von dieser Annahme aus wurde versucht, die Reduction in der Kälte mit der gerade zureichenden Menge Natrium in indifferenten Lösungsmitteln durchzuführen. Obwohl die Reduction unter diesen Bedingungen glückte, fand keine bemerkenswerthe Mehrbildung von Isomenthol statt. Aus den nachfolgenden Versuchen wird sich ergeben, dass in der Kälte und Hitze, sowie unter anderweit modificirten Bedingungen nahezu gleichartige Reductionsprodukte entstehen. Von den in alkoholischen Lösungen erhaltenen Präparaten unterscheiden sich die folgenden

insbesondere durch einen Gehalt an einem bisher noch unbekannten Menthonpinakon.

Nach den Untersuchungen von Baubigny[1]) und Anderen soll Kampher in Toluol oder ähnlichen indifferenten Lösungsmitteln auf Natrium bei Siedehitze im Sinne der folgenden Gleichung reagiren:

$$2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO.$$
Kampher Kamphernatrium Borneolnatrium.

Durch Untersuchungen von Beckmann und Schliebs[2]) hat sich ergeben, dass Zusammenlagerung von Molekülen bei der Reaction stattfindet, deren Verlauf also nicht dem obigen Formelbild entspricht. Thatsächlich wird aber Natrium von Kampher ohne Wasserstoffentwickelung aufgenommen und zwar je ein Atom von einem Molekül (vergl. die unten mitgetheilten Versuche).

Um aus dem Reactionsgemisch Borneol zu isoliren, wird mit Kohlensäure gesättigt und darauf mit Wasser durchgeschüttelt. In die wässrige Lösung gehen kamphocarbon- und borneolkohlensaures Natrium über, von denen nur das letztere sich allmählich zersetzt unter Abscheidung von Borneol.

Dass in dieser Weise auch Menthol aus Menthon erhalten werden kann, haben bereits Atkinson und Yoshida[3]) kurz erwähnt.

Um rasch durch Versuche feststellen zu können, welche Reductionsprodukte unter verschiedenen Bedingungen zu erwarten sind, wurde nach der Einwirkung des Natriums ohne vorheriges Einleiten von Kohlensäure direct mit Wasser versetzt; dadurch entstehen aus 1 Theil Menthon je $^1/_2$ Theil Menthol und Menthon. Aus diesem Gemisch kann letzteres leicht durch Ueberführung in Oxim, wie oben angegeben, beseitigt werden.

Im Verlaufe der Versuche ist auch diese Hydroxylaminbehandlung umgangen worden. Lässt man nämlich auf ein Gemisch von $^1/_2$ Theil Menthol und $^1/_2$ Theil Menthon erneut Natrium wirken, so muss nach obiger Reaction die Menge

[1]) Bull. Soc. Chim. 1868, **10**, 110 u. 210.
[2]) Ann. Chem. **289**, 71, 1895.
[3]) Chem. Soc. Journ. 1882 Trans. 50.

des Menthons auf $^1/_4$ Theil vermindert werden. In Wirklichkeit findet aber unter diesen Umständen völlige Reduction des Menthons statt, indem das Natrium aus dem Menthol gerade den dazu erforderlichen Wasserstoff entwickelt:

$$C_{10}H_{20}O + C_{10}H_{18}O + 2Na = 2C_{10}H_{19}ONa.$$

Zur Vorsicht wurde gewöhnlich nochmals mit Wasser versetzt und mit Natrium behandelt.

Hierbei ist zu erwähnen, dass unter den obwaltenden Umständen, wo der nascirende Wasserstoff sofort Verwendung findet, das Natrium bedeutend schneller auf das Menthol wirkt, als das bei Abwesenheit des Menthons der Fall wäre.

Nach diesem Verfahren lässt sich Menthon auch in einer Operation in Menthol überführen, wenn man von vornherein etwas mehr als die molekulare Menge Menthol hinzufügt. Man kann die Reaktion realisiren, indem man das Menthon unter Ueberleiten von Wasserstoff in der Hitze ohne Lösungsmittel mit Natrium behandelt, oder dasselbe zuvor in beliebigen gegen Natrium indifferenten Flüssigkeiten löst. Die Reaktion vollzieht sich nicht, wie Atkinson und Yoshida meinen, erst bei der Siedetemperatur des Toluols, sondern, wie zuerst von mir gefunden wurde, schon bei Zimmertemperatur. Besonders lebhaft wirkt das Natrium bei Anwendung von Aether[1]) als Lösungsmittel. Bei Verarbeitung grösserer Mengen ist es in diesem Falle wegen der starken Wärmeentwickelung zweckmässig das Natrium nicht in Drahtform sondern in Stücken anzuwenden. Im allgemeinen empfehlen sich als Lösungsmittel entweder sehr schwer flüchtige wie Paraffinöl, aus denen das entstandene Menthol mit Wasserdämpfen abgetrieben werden kann, oder leicht flüchtige wie Aether, Petroläther Ligroin, welche selbst leicht durch Verflüchtigung entfernt werden können.

In der Menge des Lösungsmittels kann man von der einfachen bis zur fünf und mehrfachen Menge des Mentholes variieren. Scheidet sich feste Natriumverbindung ab, so wird Lösungsmittel bis zur Wiederauflösung zugefügt.

Menthonpinakon. Von den in alkoholischer Lösung erhaltenen Mentholen unterscheiden sich die unter den angegebenen Bedingungen entstehenden, wie bereits erwähnt, durch

[1]) Vergl. Beckmann, Ber. 21, R. 321 u. D.R.P. Nr. 42458. 1887.

die Beimischung einer geringen Menge (ca. 2%) eines mit Wasserdämpfen schwer flüchtigen Körpers, der nach dem Molekulargewicht und den späteren Erfahrungen beim Kampher als Menthonpinakon angesprochen werden darf. Die Anwesenheit dieser Beimischung bedingt, dass auch bei Anwendung von leicht flüchtigen Lösungsmitteln das Reductionsprodukt schliesslich durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt werden muss. In dem Destillationsgefäss hinterbleibt das Pinakon als ein mit Wasserdämpfen nur schwer übergehendes Oel, welches nach kürzerer oder längerer Zeit zu krystallisiren beginnt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden farblose, glasglänzende, rechteckige Tafeln erhalten, welche bei 94° schmelzen.

Eine Bestimmung des Molekulargewichts in siedendem Aether (nach meinem Verfahren, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 226) ergab folgende Werthe:

Substanz:	Erhöhung:	Mol.-Gew.:
2,65 %	0,171	327.

Für das Pinakon $C_{20}H_{38}O_2$ berechnet sich das Molekulargewicht 310.

Der Körper dreht in 5procent. alkoholischer Lösung pro. 100 Mm. bei 20°: $\alpha_D = -0{,}48°$.

Eine eingehendere Prüfung dieses Pinakons soll erst jetzt vorgenommen werden, nachdem das bei der Reduction des Kamphers resultirende analoge Produkt (s. u.) näher von mir untersucht ist.[1])

Dass Menthon und Natrium in dem angegebenen Verhältnisse von 1 Mol., bezw. 1 Atom[2]) mit einander reagiren, ergiebt sich aus den folgenden Versuchsresultaten:

Menthon:	Aether:	Temp.	Dauer der Einwirkung:	Gelöst Na:	Atome Na pro Mol.:
3,96 Grm.	38,4 Grm.	17°	12 Stund.	0,556 Grm.	0,94
3,87 „	66,7 „	17°	12 „	0,574 „	0,99
3,87 „	66,7 „	17°	12 „	0,628 „	1,08
4,14 „	38,3 „	17°	12 „	0,588 „	0,95
1,51 „	42,5 „	35°	1 „	0,226 „	1,00
	Benzol:				
3,88 „	56,0 „	80°	1 „	0,865 „	0,99.

[1]) Ann. Chem. 292, 1.

[2]) Nach J. W. Brühl sollen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure auf 3 Mol. Kampher 4 Atome Natrium wirken (Ber. 24, 3384).

Vorstehende Ergebnisse sind in der Weise erhalten worden, dass Menthon, welches mit einem trockenen Luftstrom völlig von Feuchtigkeit befreit war, in dem zuvor mit Natrium entwässerten Lösungsmittel gelöst und mit eingepresstem feinen überschüssigen Natriumdraht unter Einhaltung der in der Tabelle angegebenen Zeit und Temperatur zur Reaction gebracht wurde. Von der ihrer Menge nach bekannten klaren Lösung sind zur Bestimmung des in Lösung gegangenen Natriums aliquote Mengen mit Schwefelsäure und Phenolphtaleïn titrirt worden.

α) Siedendes R-Menthon und Natrium.

Zu 15 Grm. R-Menthon ($[\alpha]_D = +27{,}5^0$), welches in einer aufrecht stehenden Retorte im Wasserstoffstrom zum Sieden (205°—206°) gebracht war, wurden bei Vermeidung von Luftzutritt nach und nach 4 Grm. Natrium gefügt. Dasselbe löste sich zunächst schnell, später nach theilweisem Festwerden des Retorteninhaltes langsamer. Das schliesslich entstandene weissgelbe, glasige Produkt wurde mit Aether aufgenommen und mit Wasser zersetzt. Nachdem durch Destillation mit Wasserdampf das Pinakon, durch Behandlung mit Hydroxylamin das Menthon beseitigt waren, drehte das Produkt in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -4{,}34^0$; $[\alpha]_D = -26{,}6^0$.

β) R-Menthon und Natrium in kaltem Aether.

Um invertirende Wirkungen möglichst auszuschliessen, wurden in ein Kölbchen mit 30 Grm. Aether 3 Grm. Natriumdraht gepresst und unter ständigem Abkühlen mit Eiswasser eine kalte Mischung von 10 Grm. Menthon und 20 Grm. Aether allmählich eingetragen. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gefäss aus der Kältemischung entfernt und eine halbe Stunde beiseite gestellt, wobei die Temperatur bis 27° stieg.

Das wie vorhin gereinigte Menthol drehte in 20prozent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -5{,}00^0$; $[\alpha]_D = -30{,}7^0$. Drehung des abgetrennten Oxims in 20procent. alkoholischer Lösung: $\alpha_D = -3{,}3^0$ statt $-6{,}8^0$ für Linksmenthon-Oxim.

γ) L-Menthon und Natrium in kaltem Aether.

Das aus L-Menthon ($[\alpha]_D = -28{,}46^0$) in derselben Weise wie beim vorigen Versuch erhaltene Menthol zeigte die

Drehung $\alpha_D = -5{,}9^0$ in 20procent. alkoholischer Lösung oder $[\alpha]_D = -36{,}2^0$. Bei der Oxydation gab es Menthon mit der Drehung $\alpha_D = -1{,}5^0$ in 20procent. alkoholischer Lösung.

Dass hier ein Gemenge von Rechts- und Linksmenthon entstanden war, ergab sich aus der Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Drehung auf diejenige des Rechts-Menthons stieg: $\alpha_D = +4{,}97^0$ statt $+5{,}00^0$ in 20proc. alkoholischer Lösung.

δ) L-Menthon und Natrium in siedendem Aether.

Als in die Lösung des Menthons (1 Thl.) in Aether (5 Thle.) Natrium eingepresst wurde, trat bald unter Aufsieden des Aethers lebhafte Reaction ein, die nach 10 Minuten beendigt war. Das Reactionsprodukt drehte nach der Reinigung in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -5{,}97^0$; $[\alpha]_D = -36{,}6^0$ und das davon extrahirte Oxim in gleicher Lösung $\alpha_D = -3{,}57^0$, (statt $-6{,}8^0$).

ε) Wiederholte Behandlung des L-Menthons mit Natrium.

Dieses neue Reductionsverfahren ist weitgehender Anwendung fähig und mag deshalb die Ausführung eines Versuchs genauer angegeben werden.

In eine Lösung von 52 Grm. (1 Mol.) Menthon in 250 Grm. absoluten Aethers presst man 8 Grm. (1 Atom) Natriumdraht. Die Einwirkung wird, wenn nöthig, durch Kühlen gemässigt. Lässt dieselbe nach, so erwärmt man, bis das Natrium gelöst ist. Hierauf wird die ätherische Lösung in Wasser gegossen, welches sich in einem Scheidetrichter befindet, und unter Berücksichtigung der stattfindenden Wärmeentwicklung damit geschüttelt. Nachdem die abgetrennte ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet ist, presst man nochmals 8 Grm. Natrium hinein. Löst sich dasselbe beim Erwärmen nicht vollständig, so wird durch etwas Glaswolle hindurch auf Wasser gegossen und wie oben weiter behandelt.

Um die Reduction sicher zu einer vollkommenen zu machen, wird gewöhnlich noch zum dritten Mal Natrium eingepresst und am Rückflusskühler etwa $^1/_2$ Stunde lang erwärmt. Die Reaction ist bei dieser letzten Behandlung nur noch sehr gering. Nach dem Durchschütteln mit Wasser destillirt man

aus der ätherischen Lösung zunächst den Aether, sodann mit Wasserdampf das Menthol ab, bis das Destillat nicht mehr stark danach riecht. Aether extrahirt aus dem Rückstand Pinakon, aus dem Destillat Menthol, welch letzteres nach völliger Entfernung des Lösungsmittels ganz fest wird.

Wiederholte Darstellungen ergaben Präparate mit folgenden Drehungen:

In alkoholischer Lösung:

		I.	II.	III.	IV.
20 procent.	α_D =	— 5,18°	— 5,52°	— 5,58°	— 5,05°
—	$[\alpha]_D$ =	—31,8°	—33,9°	—34,2°	—31,0°
10 procent.	α_D =	— 2,67°	—	—	—
—	$[\alpha]_D$ =	—33,2°	—	—	—.

Die Präparate sind sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroläther u. s. w. Zum Umkrystallisiren werden dieselben zweckmässig geschmolzen und mit so wenig Petroläther versetzt, dass bei längerem Stehen in einem lose verschlossenen Kolben Abscheidung von Krystallen erfolgt. Zur Abtrennung derselben verwendet man ein Witt'sches Filter. Durch geringe Mengen des hartnäckig zurückgehaltenen Lösungsmittels wird der Schmelzpunkt leicht herabgedrückt. Bei obigen Präparaten schwankte derselbe zwischen 34° und 41°. Liegen die aus Petrolätherlösung abgeschiedenen Krystalle an der Luft, so zeigen sie eine Veränderung wie durch Verwittern bei ziemlich constant bleibender Drehung. Bei Präparat III änderte sich dieselbe für $[\alpha]_D$ von —34,2° auf 35,3°. Fractionirte Krystallisation bewirkt keine bemerkenswerthe Trennung des offenbar vorliegenden Mentholgemisches. Von Präparat I drehte in 20procent. Lösung die erste Krystallisation α_D = —5,83°, $[\alpha]_D$ = —35,8°, die letzte Krystallisation α_D = —5,25°, $[\alpha]_D$ = —32,2°. Der Siedepunkt liegt bei 211°—213°.

Die Tendenz zu einer Aenderung der Drehung ist nach erfolgter Reduction hier ebenso gering wie bei den früher erwähnten mit Alkohol erhaltenen Präparaten. Z. B. steigerte fünfstündiges Erhitzen von 2 Grm. eines in ätherischer Lösung erhaltenen Produktes auf 275°—290° im schwer schmelzbaren Rohr die Linksdrehung von α_D = —4,6° auf —4,8° in 20proc. alkoholischer Lösung, $[\alpha]_D$ von —28,23° auf —29,46°. Bei

½stündigem Kochen mit 10procent. Kalilauge änderte sich die Drehung desselben Präparates noch weniger: $[\alpha]_D = -28{,}97°$.

Nachdem Montgolfier angegeben hat, dass die Borneole, welche bei der Reduction des Kamphers erhalten werden, durch Veresterung und folgende Verseifung theilweise Invertirung erleiden, musste man für die Beurtheilung des Mentholgemisches wissen, ob reducirte Menthole sich analog verhalten. Eine Behandlung mit Benzoësäureanhydrid bei 160°—170° und folgende Einwirkung von Natriumäthylat auf das gesammte Reactionsprodukt führte zur Regenerirung eines Menthols mit der ursprünglichen Drehkraft.

	Versuch 1.	Versuch 2.
Ursprüngliche Drehkraft . .	$[\alpha]_D = -28{,}2°$	$-33{,}9°$.
Nach Veresterung regenerirt	$[\alpha]_D = -30{,}7°$	$-33{,}7°$.

Benzoylester. Die Behandlung der Mentholgemische mit Benzoësäureanhydrid in der früher angegebenen Weise (vergl. w. o.) führte auch hier, nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids, zu einem Estergemisch, aus welchem die feste Benzoylverbindung des natürlichen L-Menthols in reichlichen Mengen krystallisirte und es ist wohl anzunehmen, dass entsprechend grosse Mengen L-Menthol bereits im Reductionsgemisch vorhanden gewesen sind.

Beim Verseifen der festen Benzoylverbindung mit Natriumäthylat entsteht L-Menthol, welches in Drehung und Schmelzpunkt mit dem natürlichen (s. o.) völlig übereinstimmt.

Wird die feste Benzoylverbindung auf porösem Thon abgesaugt und dieser mit Aether extrahirt, so gewinnt man eine hellgelbe, flüssige Benzoylverbindung, welche beim Stehen noch ein wenig festes Benzoat liefert, zum grossen Theil aber aus dem Benzoylester des Isomenthols besteht.

Isomenthol. Verseift man das flüssige Benzoat in nicht zu geringer Menge mit Natriumäthylat und isolirt nach dem Sättigen mit Kohlensäure das Menthol durch Destilliren mit Wasserdampf und Extrahiren mit Aether, so wird zunächst ein öliges Präparat erhalten, aus dem sich aber beim Stehen zarte Krystallnädelchen abscheiden.

Drehung des Gesammtpräparates in 20procent. alkoholischer Lösung: $\alpha_D = -1{,}55°$; $[\alpha]_D = -9{,}5°$.

Nach dem Absaugen auf porösem Thon schmelzen die hinterbliebenen Krystalle bei 65°—70°. Die Substanz ist in den bekannten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus solchen Lösungen durch Abdunsten zurückgewonnene Krystallisationen schmelzen zunächst schon bei Handwärme. Aufbewahren im evacuirten Exsiccator hat aber ein Wiederansteigen des Schmelzpunktes zur Folge, so dass dieser schliesslich bei 78°—81° gefunden wurde.

Dass hier trotz des hohen Schmelzpunktes ein Isomeres des Menthols vorliegt, ergiebt sich, abgesehen vom Geruch und Geschmack, zunächst aus der Analyse und dem Molekulargewicht.

Analyse:

0,1586 Grm. Substanz gaben 0,4468 Grm. CO_2 u. 0,1846 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$:	Gefunden:
C	76,92	76,83 %
H	12,82	12,92 „.

Das Molekulargewicht (nach meiner Siedemethode in Aether bestimmt) ergab bei der noch nicht umkrystallisirten Substanz:

Substanz:	Erhöhung:	Mol.-Gew.:	Normal:
1,37 %	0,205°	141	156
3,23 „	0,487°	140	156.

Drehung. In Bestätigung der Eigenschaften des bei der Reduktion in alkoholischer Lösung erhaltenen Präparats zeigt auch das in Rede stehende Präparat schwache Rechtsdrehung. Bei einer 20procent. alkoholischen Lösung war $\alpha_D = +0{,}37°$, $[\alpha]_D = +2{,}03$. Natürliches Menthol zeigt eine Linksdrehung $[\alpha]_D = -49{,}3°$.

Ueberführbarkeit in Menthon. Behandlung mit meinem Chromsäuregemisch[1]) ergiebt, ganz analog wie bei natürlichem Menthol, zuerst eine schwarze Chromverbindung und sodann Menthon. Während aber das Menthon aus natürlichem Menthol Linksdrehung zeigt, $[\alpha]_D = -28{,}46°$, dreht das Menthon des Isomenthols rechts. In 20procent. alkoholischer Lösung betrug bei 2 Präparaten die Drehung:

I. $\alpha_D = +4{,}9°$ oder $[\alpha]_D = +30{,}2°$;
II. $\alpha_D = +5{,}7°$ oder $[\alpha]_D = +35{,}1°$.

---

[1]) Vergl. A. v. Baeyer, Ber. 26, 822.

In letzterem Falle stieg also die Drehung über diejenige des mit Schwefelsäure erhaltenen Rechtsmenthons, $[\alpha]_D = +28{,}14^0$.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin verhält sich das Menthon wie das früher beschriebene invertirte Rechtsmenthon. Das Oxim ist dickflüssig, ohne Neigung zum Festwerden und dreht nicht mehr rechts. An dem vorliegenden Präparat aus obigem Menthon I wurde wenigstens bei 5procent. alkoholischer Lösung keine Drehung wahrgenommen.

Erst durch weitere Versuche werde ich entscheiden, ob in dem beschriebenen Isomenthol eine einheitliche Substanz vorliegt oder ob eine weitere Trennung in Isomere möglich ist.

Carbanilidoverbindung. Bereits Leuckart[1]) hat aus natürlichem Menthol die Carbanilidoverbindung erhalten. Dieselbe schmilzt bei 111°, ist bequem aus Alkohol oder Benzol umzukrystallisiren und konnte sich dieserhalb besonders zur Trennung von Isomeren eignen. Der Erfolg hat indess den Erwartungen nicht entsprochen.

Zur Einführung des Phenylcyanats erhitzt man zweckmässig mit der molekularen Menge desselben ohne Lösungsmittel im Luftbade auf 60°—65° bis zum Verschwinden des Geruchs. Etwa entstandener Diphenylharnstoff bleibt beim Aufnehmen mit wenig Benzol ungelöst und kann abfiltrirt werden.

Natürliches Menthol führte zu einem Menthyl-phenylurethan, welches bei 111°—112° schmolz; in 20procent. Benzollösung dreht dasselbe $\alpha_D = -16{,}5^0$.

Das Mentholgemisch wurde völlig in feste Verbindung übergeführt.

Bei dem Versuch einer fractionirten Krystallisation aus Benzol stimmte die erste Krystallisation im Schmelzpunkt und Drehung mit der Verbindung aus natürlichem Menthol überein.

Die folgenden Krystallisationen schmelzen ein wenig niedriger und drehen etwas schwächer links.

I.	Krystallisation	111°—112°	$\alpha_D = -16{,}5^0$	(20procent. Benzollösung)
II.	„	109°—110°	$\alpha_D = -16{,}0^0$	„ „
III.	„	105°	$\alpha_D = -15{,}5^0$	„ „
IV.	„	100°—102°	—	(Substanzmenge zu gering).

[1]) Ber. 20, 115, 1887.

Eine Wiederabspaltung des Menthols gelingt erst durch 4stündiges Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol auf 150°—160°. Dabei findet aber Invertirung statt; aus der Carbanilidoverbindung des natürlichen Menthols wurde ein halbflüssiges Mentholgemisch gewonnen, welches nach Befreiung von etwas Anilin vermittelst verdünnter Schwefelsäure in 20procent. alkoholischer Lösung drehte: $\alpha_D = -5{,}0°$ oder $[\alpha]_D = -30{,}7°$.

Beim Stehen an der Luft schieden sich allmählich Krystalle ab, die nach dem Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren bei 49°—51° schmolzen und sich in 10procent. alkoholischer Lösung als optisch inaktiv erwiesen. Auch dieses Produkt soll näher studirt und insbesondere auf seine Zerlegbarkeit geprüft werden, sobald dasselbe in etwas grösserer Menge vorliegt.

Aus diesen Studien hat sich im Wesentlichen das Folgende ergeben:

Reducirt man Menthon mit Natrium in alkoholischen Lösungen, so wird bei dem Ueberschuss von nascirendem Wasserstoff nur Menthol gebildet, bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche selbst keinen Wasserstoff mit Natrium entwickeln, entsteht nebenher etwas Pinakon. Gleichviel ob man von Links- oder Rechtsmenthon ausgeht, wird nach beiden Verfahren auch bei Aenderung der Temperatur immer ein stark links drehendes Mentholgemisch erhalten. Durch Ueberführen in die Benzoate lassen sich daraus das stark linksdrehende, $[\alpha]_D = -49{,}3°$, natürliche Menthol vom Schmelzpunkt 43° und ein sehr schwach rechtsdrehendes, $[\alpha]_D = +2°$, Isomenthol vom Schmelzpunkt 78°—81° abscheiden. Aus diesem entsteht bei der Oxydation direkt Rechtsmenthon. Die Phenylcyanatverbindung des natürlichen Menthols lieferte durch Verseifung bei 150° ein inactives Menthol vom Schmelzpunkt 49°—51°.

Ob die isomeren Menthole weiter spaltbar sind, soll durch neue Studien entschieden werden. Wenn es gelingt, die dem Rechtsmenthon zugehörenden Rechtsmenthole oder eines derselben rein darzustellen, dürfte es auch möglich werden, reines Rechtsmenthon zu gewinnen. Wahrscheinlich wird demselben

eine stärkere Rechtsdrehung zukommen, als den durch Invertirung aus Linksmenthon erhaltenen Präparaten. Die aus Isomenthol erhaltenen zum Theil stärker rechtsdrehenden Menthone weisen darauf hin, dass das Maximum der Rechtsdrehung durch die Invertirung mit Schwefelsäure noch nicht erreicht wird.

Erlangen, 27. December 1896.

Untersuchungen in der Kampherreihe;

von

E. Beckmann.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

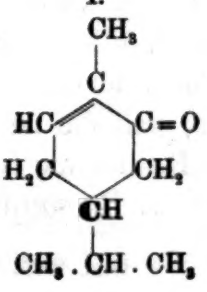
Siebente Abhandlung.

Borneol und Reduction des Kamphers.

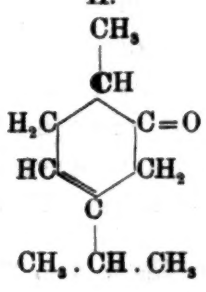
Gleichzeitig mit den Versuchen über Menthon und Menthol wurden zur Orientirung solche über Kampher und das zugehörige Reductionsprodukt Borneol ausgeführt, weil die Isomerieverhältnisse hier leichter sich beurtheilen lassen. Die beiden bekannten Modificationen des Kamphers, Rechtskampher und Linkskampher, sind im Gegensatz zu den Menthonen widerstandsfähig gegen invertirende Agentien und jede von ihnen giebt bei der Reduction nur die ihr zugehörigen Produkte.

Insoweit die Constitution des Kamphers nicht sicher festgestellt ist, muss auch diejenige der Borneole zweifelhaft sein. Solange man nach Kekulé im Kampher eine Doppelbindung und somit nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom annahm:

I.



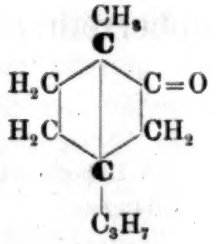
II.



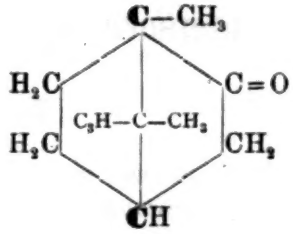
liess die Theorie in Uebereinstimmung mit der Erfahrung nur zwei optisch isomere Kampher voraussehen, welche Spiegelbilder von einander sind, sich nur im Drehungssinn unterscheiden und zu einer inaktiven Modifikation sich zusammenlagern können. Dass der bekannte Rechts- und Linkskampher in chemischer, optischer und krystallographischer Hinsicht sich analog der Rechts- und Links-Weinsäure verhalten, habe ich früher[1]) an den Oximidoverbindungen nachgewiesen.

Die von Bredt vorgeschlagenen Kampherformeln:

III.

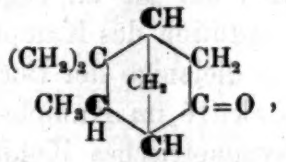


IV.



setzen die Gegenwart von zwei asymmetrischen Kohlenstoffsystemen voraus. Von einem so konstituirten Kampher würden ebenso wie beim Menthon vier Modifikationen existiren können, von denen je zwei Spiegelbilder von einander wären. Ein Uebergang von R.-Kampher in L.-Kampher und umgekehrt könnte nur erfolgen, wenn beide asymmetrische Systeme sich in ihr Spiegelbild verkehrten, während bei den Menthonen, die nicht Spiegelbilder von einander sind, nur eines der beiden Kohlenstoffsysteme verändert wird.

Die von Tiemann aufgestellte Formel:



mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen würde vier Paare Kampher voraussehen lassen. Gegen diese Formeln kann die Thatsache, dass bis jetzt nur zwei Modifikationen des Kamphers bekannt sind, nicht ins Gewicht fallen, weil die im Ringe auftretenden Spannungsverhältnisse[2]) der Realisirung eines Theiles der Isomerien im Wege sein dürften, z. B. würde man bei

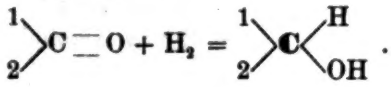
[1]) Ann. Chem. **250**, 357, 1888. [2]) Das. **289**, 362, 1895.

Betrachtuug der jetzt üblichen Raummodelle nach der Bredt'schen Formel nur zwei Modifikationen, nach der Tiemann'schen dagegen vier Stereoisomere als realisirbar zu betrachten geneigt sein.

Dass die Kampher im Gegensatz zu den Menthonen nicht leicht invertirbar sind, dürfte aus allen obigen Formeln mit alleiniger Ausnahme der Formel II gefolgert werden können.

Gleichviel ob z. B. im gewöhnlichen R-Kampher ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffsysteme vorhanden sind, jedenfalls müssen im L-Kampher ebensoviele von entgegengesetztem Drehungssinne angenommen werden.

Bei der Reduction kommt zu den vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen ein weiteres hinzu.



Dem R-Kampher entsprechen mithin zwei Borneole, welche nicht Spiegelbilder von einander sind, da es sich nur um Aenderung an einem der Systeme handelt. Daraus erklären sich auch die Verschiedenheiten in Stabilität, Löslichkeit, Drehung derselben.

Montgolfier[1]) und später Haller[2]) haben gezeigt, dass nach der erwähnten Baubigny'schen Methode aus R-Kampher ein Gemenge von stabilerem R.-Borneol ($[\alpha]_D = +37^0$ in alkohol. Lösung) entsteht. Nach Haller bezeichnet man die labile Modification als Isoverbindung. Bei der Oxydation wird aus beiden wieder R-Kampher zurückgebildet. Natürlich müssen vom L-Kampher aus zwei Borneole entstehen, welche Spiegelbilder von den obigen sind und bei der Oxydation zum L-Kampher zurückführen. Für die Borneole wurden von mir[3]) gefunden für R-Borneol (Schmelzp. 203°) in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +6{,}20^0$, $[\alpha]_D = +37{,}44^0$, für L-Borneol (Schmelzp. 204°) in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = -6{,}25_0$, $[\alpha]_D = -37{,}74^0$.

Die aus denselben erhaltenen Kampher schmolzen über-

[1]) A. a. O.
[2]) Ann. Chim. Phys. 1892 [7] 27, 392.
[3]) Ann. Chem. 250, 353, 1888.

einstimmend bei 175° und drehten in 20procent. alkoholischer Lösung:

R-Kampher $\alpha = +7{,}3°$, $[\alpha]_D = +44{,}22°$,
L-Kampher $\alpha = -7{,}3°$, $[\alpha]_D = -44{,}22°$.

Insgesammt sind dargestellt:

a) aus R-Kampher $[\alpha]_D = +42°$.
1. R-Borneol $[\alpha]_D = +38°$ in Toluol,
$+37°$ in Alkohol.
2. L-Isoborneol $[\alpha]_D = -19°$ in Toluol,
$-33°$ in Alkohol.

b) aus L-Kampher $[\alpha]_D = -42°$.
1. L-Borneol $[\alpha]_D = -38°$ in Toluol,
$-37°$ in Alkohol.
2. R-Isoborneol $[\alpha]_D = +19°$ in Toluol,
$+33°$ in Alkohol.

Die folgenden Versuche zur Charakterisirung des gewöhnlichen Kamphers und der daraus entstehenden Reductionsprodukte sind gleichzeitig mit Haller's Versuchen unternommen worden. Zufolge seiner freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. Haller habe ich dieselben bis zu dem nunmehr erfolgten Abschluss seiner bezüglichen Arbeiten unterbrochen.

Allgemein hat sich ergeben, dass unter den verschiedenen hier zur Anwendung gekommenen Bedingungen aus dem normalen Kampher stets Gemenge von Borneol und Isoborneol erhalten werden, in denen Borneol in gleicher oder grösserer Menge wie Isoborneol enthalten ist. In allen Fällen wurde durch Oxydation aus den Reductionsprodukten der verwendete Kampher mit allen seinen Eigenschaften zurückerhalten. Aus dem Drehungsvermögen des Reductionsgemisches lässt sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{oder} \quad m_1 = \frac{\alpha - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} 100$$

das Mengenverhältniss berechnen. α bedeutet die beobachtete spec. Drehung $[\alpha]_D$ des Gemisches, α_1 und α_2 diejenigen der Componenten, m_1 und m_2 deren Menge in 100 Theilen des Gemisches.

Reduction mit Natrium in Alkoholen.

Die Reduction in äthylalkoholischer Lösung ist bereits von Jackson und Menke[1]), Immendorf[2]) und insbesondere Wallach[3]) ausgeführt worden. Nach des letzteren Vorschrift, in der nur der 96procent. Alkohol mit Vortheil durch absoluten ersetzt wurde, sind Produkte von den folgenden Eigenschaften erhalten:

Bei einmaliger Reduction: Schmelzp. 203°—206°.

Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +3{,}5°$; $[\alpha]_D = +21{,}3°$, entsprechend 22,4% Isoborneol; nach zweimaliger Reduction: Schmelzp. 203°—206°, Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +4{,}2°$; $[\alpha]_D = +25{,}4°$, entsprechend 16,6% Isoborneol.

In 100 Theilen Amylalkohol wurden 20 Thle. Kampher gelöst und während $1^1/_2$stündigen Siedens 10 Thle. Natrium eingetragen. Schmelzpunkt des erhaltenen Produkts 203°—204°, Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +3{,}92°$, $[\alpha]_D = +23{,}7°$, entsprechend 19% Isoborneol.

In Phenollösung ist die Reduction erst bei Anwendung von weit mehr siedendem Lösungsmittel und Natrium vollständig. Bei Anwendung von 5 Grm. Kampher, 150 Grm Phenol und 16 Grm. Natrium wurden 3,5 Grm. eines Präparates vom Schmelzp. 203°—204° erhalten, welches drehte in 20procent. alkoholischer Lösung: $\alpha_D = +3{,}7°$; $[\alpha]_D = +22{,}3°$, entsprechend 21% Isoborneol.

Aus dem optischen Verhalten der gewonnenen Präparate geht hervor, dass bei Anwendung alkoholischer Lösungsmittel beträchtlich mehr Borneol als Isoborneol entsteht. Die Siedetemperatur des Lösungsmittels ist nicht von grossem Belang. Die sämmtlichen Produkte zeichnen sich durch völlige Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen aus.

Reduction in indifferenten Lösungsmitteln.

Die Einwirkung von Natrium auf Kampher bei Gegenwart indifferenter Lösungsmittel erfolgt viel langsamer als beim

---

[1]) Ber. **16**, R. 2930. [2]) Das. **17**, 1036.
[3]) Ann. Chem. **230**, 225.

Menthon. Die Meinung aber, dass es eines hochsiedenden Lösungsmittels wie Toluol, Xylol (Baubigny)[1]) oder bei Anwendung von Aether des Einleitens von Kohlensäure (Brühl)[2]) bedürfe, um die Reaction durchzuführen, ist nach meinen bereits im Jahre 1888 gemachten Mittheilungen nicht begründet[3]) und wohl durch geringe Krustenbildung auf dem Natrium veranlasst worden. Wird in die trocknen Lösungen völlig blankes Natrium gepresst, so findet schon in der Kälte sowohl bei Lösungen in Kohlenwasserstoff, als besonders in Aether Reaction statt, wodurch, wenn grössere Mengen angewandt werden, z. B. Aether sehr bald ins Sieden kommt. Nachdem Brühl Versuche mitgetheilt hat, zufolge deren Natrium und Kampher bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure nicht im Verhältniss von 1 Mol. auf 1 Atom reagiren, möge durch einige Versuche erläutert werden, dass dies Verhältniss ohne Betheiligung von Kohlensäure gewahrt bleibt.

Kampher:	Lösungsmittel:	Temp.:	Zeit:	Gelöst: Grm.	Atom pro Mol.:
1,42 Grm.	55,5 Grm. Benzol	80°	1 St.	0,299 Na	0,82
1,48 „	67,5 „ Benzol	80°	1 „	0,369 K	0,97
1,39 „	45,6 „ Aether	35°	1 „	0,321 K	0,97

Um über das Drehungsvermögen des gesammten entstandenen Borneols ein Urtheil zu erlangen, wurde entweder das mit Natrium erhaltene Reactionsprodukt wie früher beim Menthol durch folgeweise Behandlung mit Wasser, Hydroxylamin und verdünnter Schwefelsäure das Keton entfernt oder noch einfacher durch Einleiten von Kohlensäure, Durchschütteln mit Eiswasser und Abscheidung des in wässrige Lösung gehenden Borneols durch Ansäuern mit Schwefelsäure und folgendes Uebersättigen mit Alkali. Bei den meisten Versuchen ist das Borneol mit Umgehung der Schwefelsäure durch 8—14tägiges Stehenlassen und Abfiltriren isolirt worden.

Alle in nicht alkoholischer Lösung erzeugten Borneole enthalten eine geringe Menge (bis etwa 5%) Kampherpinakon, welches beim Destilliren mit Wasserdampf als weniger flüchtig

[1]) A. a. O.
[2]) Ber. 24, 3384, 1891.
[3]) Vergl. Beckmann, Ber. 21, R. 320, 1888.

zurückbleibt. Die Drehung des Borneolgemisches selbst wird dadurch nicht merklich verändert.

1. In 100 Grm. siedendem Toluol wurden 32,5 Grm. Kampher mit 5 Grm. Natrium behandelt. Das mit Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure erhaltene Borneol zeigte den Schmelzp. 203°—204° und die Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +0{,}8°$; $[\alpha]_D = +3{,}9°$, entsprechend 47,3% Isoborneol.

Ebenso behandelt, aber aus wässriger Lösung freiwillig abgeschieden, hatte es den Schmelzp. 205° und drehte in 20 procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +0{,}63°$; $[\alpha]_D = +3{,}8°$, entsprechend 48,6% Isoborneol; bis $\alpha_D = +0{,}75°$; $[\alpha]_D = +4{,}5°$, entsprechend 46,4% Isoborneol.

2. Ebenso mit Toluol in der Kälte behandelt, wurde bei freiwilliger Abscheidung Borneol erhalten vom Schmelzp. 204° —205° und der Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung: $\alpha_D = +0{,}83°$; $[\alpha]_D = +5{,}0°$, entsprechend 45,7% Isoborneol, bis $\alpha_D = +1{,}08°$; $[\alpha]_D = +6{,}5°$; entsprechend 43,6% Isoborneol.

3. Mit Petroläther in der Kälte resultirte bei gleicher Behandlung ein Produkt vom Schmelzp. 204° und der Drehung in 20 procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +1{,}13°$; $[\alpha_D] = +6{,}8°$, entsprechend 43,1% Isoborneol.

4. Ebenso in Aether entstand ein Präparat vom Schmelzpunkt 203° und der Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung $\alpha_D = +1{,}17°$; $[\alpha]_D = +7{,}1°$, entsprechend 42,7% Isoborneol.

5. Wiederholte Behandlung mit Natrium in siedendem Aether.

Bei der Einwirkung auf ein Gemisch von molekularen Mengen Kampher und Borneol reagirt Natrium (vergl. vorige Abhandl. unter Menthol) nach folgender Formelgleichung:

$$C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{18}O + 2Na = 2C_{10}H_{17}ONa.$$

Beispielsweise wurden 4,56 Grm. Kampher und 4,62 Grm. Borneol (je 1 Mol.) in 25 Grm. Aether gelöst und nach Einpressen überschüssigen Natriums 12 Stunden lang der Reaction überlassen.

Statt der berechneten Menge Natrium (1,38 Grm.) gingen in Lösung 1,46 Grm. Das Präparat schmolz in normaler Weise bei 203°—204°.

Derselbe Effect wird erzielt, wenn man, wie beim Menthon,

wiederholt mit Natrium reducirt. In dieser Weise dargestellte Präparate zeigten den Schmelzp. 205°—206° und eine Drehung in 20procent. alkoholischer Lösung:

a) $\alpha_D = +2{,}2°$; $[\alpha]_D = +13{,}3°$, entsprechend 33,9% Isoborneol,
b) $\alpha_D = +1{,}82°$; $[\alpha]_D = +11{,}0°$, „ 37,1% „
c) $\alpha_D = +2{,}2°$; $[\alpha]_D = +13{,}3°$, „ 33,9% „
d) $\alpha_D = +1{,}83°$; $[\alpha]_D = +11{,}1°$, „ 37,0% „

Der Isoborneolgehalt in den Reductionsprodukten aus Kampher ist mehr von der Methode als von der Temperatur abhängig, und zwar bildet sich am wenigsten Isoborneol bei der Reduction in Alkohol, am meisten nach dem Verfahren von Baubigny, während die Produkte, die durch wiederholte Reduction erhalten sind, einen mittleren Gehalt daran aufweisen. Durch nachträgliche Erhitzung der an Isoborneol armen Präparate mit einer den Wallach'schen Versuchsbedingungen entsprechenden Natriumalkoholatlösung erhöht sich die Drehung nicht auf diejenige der in alkoholischer Lösung entstehenden Produkte.

Es würde aber nicht möglich sein, aus der Drehung zu beurtheilen, nach welchem Verfahren ein Handelspräparat dargestellt ist, denn bei dem Umkrystallisiren des Produktes z. B. aus Petroläther reichert sich das Isoborneol in der Mutterlauge bis zu einem bestimmten Grade an.

Obiges unter 5b aufgeführte Präparat hat sich durch fractionirte Krystallisation soweit zerlegen lassen, dass in 20procent. alkoholischer Lösung der schwerst lösliche Antheil drehte: $\alpha_D = +3{,}7°$; $[\alpha]_D = +22{,}3°$, entspr. 21% Isoborneol, der leichter lösliche: $\alpha_D = -0{,}25°$; $[\alpha]_D = -1{,}5°$, entspr. 55% Isoborneol. Alle erhaltenen Reduktionsprodukte destilliren zwischen 208° und 209°. Die an Isoborneol reichen Produkte erfahren hierbei leicht eine Steigerung der Rechtsdrehung. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen und beim Sieden mit alkoholischer Kalilösung macht sich, wie bereits erwähnt, eine sehr geringe Invertirung bemerkbar.

Benzoësäureanhydrid liefert eine flüssige Benzoylverbindung, welche sich zu Trennungszwecken nicht eignet. Dagegen ist die Acetverbindung des Borneols krystallinisch und zur Abscheidung desselben besonders werthvoll.[1])

[1]) Bertram, dies. Journ. [2] 49, 14, 1894.

Isoborneol von Bertram und Walbaum.

Zur Darstellung des Isoborneols eignet sich bisher am besten die von Montgolfier[1]) oben bereits erwähnte Methode, welche sich darauf gründet, dass die Lösung von Kampher in indifferenten Agentien (Toluol) bei folgeweiser Behandlung mit Natrium, Kohlensäure und Wasser eine Lösung von borneolkohlensaurem Natrium liefert, aus welcher beim Stehen sich freiwillig zunächst vorwiegend Borneol, sodann nach längerer Zeit immer mehr Isoborneol enthaltende Niederschläge abscheiden, bis zuletzt geringe Mengen reinen Isoborneols resultiren.

An Stelle dieses unbefriedigende Ausbeute liefernden Verfahrens scheint neuerdings eine von Bertram u. Walbaum[2]) angegebene Methode das Isoborneol zu einem leichter zugänglichen Präparat zu machen, nach welcher dasselbe durch Behandeln von Kamphen mit einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure und folgendes Verseifen des Acetats mit alkoholischem Kali erhalten wird.

Bereits von Montgolfier und von Haller ist wiederholt beobachtet worden, dass Isoborneol viel leichter Kamphen unter Wasserabspaltung liefert, als dies beim Borneol der Fall ist. Später hat J. Lafont[3]) aus Kamphen rückwärts Borneol darzustellen vermocht, indem er mit Essigsäure, Ameisensäure oder Benzoësäure behandelte und die entstandenen Ester mit Kalihydrat verseifte. Bei dem Verfahren von Bertram und Walbaum kommt offenbar die Schwefelsäure als beschleunigender Katalysator in Betracht. Betreffs der optischen Verhältnisse ihres Isoborneols haben Bertram und Walbaum die Angaben gemacht, dass Circularpolarisation nicht beobachtet werden konnte; ob aus demselben bei der Oxydation Rechtskampher oder Linkskampher hervorgeht oder ein Gemenge beider, ist nicht festgestellt worden. Nach den Versuchen von J. Lafont, welche ergeben, dass aus einem Linkskamphen ($[\alpha]_D = -80{,}37^0$) ein Borneol der Drehung $[\alpha]_D = +6{,}54^0$ erhalten wurde, das seinerseits einen Kampher von der Drehung $[\alpha]_D = -9{,}30^0$ lieferte, also aus

[1]) A. a. O.
[2]) Dies. Journ. 49, 1, 1894.
[3]) Ann. Chim. Phys. 1888 [6] 15, 172.

einem Gemisch von Rechts- und Links-Kampher bestand, wurde es sehr wahrscheinlich, dass auch in dem Isoborneol von Bertram ein Gemisch der beiden Isoborneole des Rechts- und Linkskamphers vorliege. Im Einverständniss mit meinem Freunde Bertram habe ich gemeinschaftlich mit Herrn cand. chem. Saran bezügliche Versuche angestellt. Dieselben führten wirklich zu dem Ergebniss, dass in dem Isoborneol Bertram's das Isoborneol des Rechtskamphers und das Isoborneol des Linkskamphers zu fast gleichen Antheilen vereinigt sind.

Wie dieser Nachweis geführt worden ist, soll in einer besonderen Mittheilung dargelegt werden.

Bei der Fertigstellung dieser und der vorigen Abhandlung haben mich die Herren Dr. H. Reckleben und Dr. H. Eickelberg in dankenswerther Weise unterstützt.

Erlangen, 3. Januar 1897.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XIV. R. Walther: Ueber isomere Amidine.

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung wurde über die Gewinnung isomerer Amidine nach einer Verdrängungsmethode berichtet.[1]) Bei der Einwirkung von freiem p-Toluidin auf Methenyldiphenylamidin nach der Gleichung:

$$C_6H_5N{=}CH\,.\,NH\,.\,C_6H_5 + C_6H_4CH_3NH_2 =$$
$$C_6H_5N{=}CH\,.\,NH\,.\,C_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2\,,$$

wurde ein gemischtes Amidin in Form weisser Nadeln vom Schmelzp. 120° erhalten.

0,1592 Grm. Substanz gaben 19,3 Ccm. N bei 22° u. 754 Mm. Druck.
0,1813 Grm. Substanz gaben 0,1049 Grm. H_2O und 0,531 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	79,87 %
H	6,66	6,42 „
N	13,33	13,54 „.

Das Platinsalz bildet goldgelbe Blättchen.

0,0550 Grm. des Salzes gaben 0,0128 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,27 %.

Die Wirkung des freien p-Toluidins beruht ohne Zweifel auf dem Umstand, dass es stärkere Basicität als Anilin besitzt.

In Analogie hiermit konnte erwartet werden, dass aus Methenyl-di-p-tolylamidin unter dem Einfluss von salzsaurem Anilin durch die Säure ein Toluidinrest aus dem Amidin herausgezogen und gegen den Anilinrest ersetzt werden würde. Diese Annahme verwirklichte sich. Beim $^1/_2$stündigen Erhitzen von Methenyl-di-p-Tolylamidin mit Anilinchlorhydrat in alkoholischer Lösung schieden sich während des Abkühlens

[1]) R. Walther, dies. Journ. [2] 53, 477.

des Ansatzes Krystalle des salzsauren Salzes des gemischten neuen Amidins aus, während freies p-Toluidin in der alkoholischen Mutterlauge verblieb.

Das gemischte Amidin, welches einen p-Toluidin- und einen Anilinrest enthält, erweist sich also als stärker basisch als p-Toluidin. Das freie Amidin wurde in Form weisser Blättchen vom Schmelzp. 132° erhalten. Entsprechend der ersterwähnten Gleichung musste hierbei die Reaction in folgender Weise verlaufen sein:

$$C_6H_4CH_3N = CH . NH . C_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2HCl =$$
$$C_6H_4CH_3N = CH . NH . C_6H_5 . HCl + C_6H_4CH_3NH_2.$$

0,2041 Grm. Substanz gaben bei 14° u. 762 Mm. Druck 23,4 Ccm. N.
0,2082 Grm. Substanz gaben 0,1306 Grm. H_2O u. 0,6113 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	80,07 %
H	6,66	6,92 „
N	13,33	13,55 „.

Das Platinsalz, aus Eisessig gefällt, bildet gelbliche Blättmit grünlichem Schimmer.

0,1135 Grm. des Salzes gaben 0,0267 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,36 %.

Es lag und liegt die Absicht vor, die relativen Basicitätsverhältnisse der verschiedenen Amine, namentlich der aromatischen Gruppe, nach der Grösse ihrer Verdrängungskraft zu untersuchen, wozu erwähnte Reactionen ein Beispiel geben. Bei Verwendung von o-Toluidin anstatt p-Toluidin werden sich die Versuchsbedingungen voraussichtlich in das Entgegengesetzte des Obigen verschieben, da o-Toluidin nach den spectrometrischen Untersuchungen Lellmann's schwächer basisch sein soll als Anilin.[1])

Zweifelhaft bei den durchgeführten Reactionen blieb vorläufig, ob die angegebene Formulirung den thatsächlichen Umsetzungen von Fall zu Fall Ausdruck giebt, denn, ebenso

[1]) E. Lellmann u. H. Gross, Ann. Chem. **260**, 269; **263**, 286.

gut wie angenommen wurde, dass nach der Formel I ein Anilidrest der Verdrängung unterlag, konnte in Wirklichkeit der Anilrest ersetzt werden, d. h. Amidin I konnte die Formel II zukommen und umgekehrt. Um diese Fälle zu klären, wurde versucht, die Amidine auf eine zweite Art zu gewinnen. Aus Formylanilin, p-Toluidin unter der Einwirkung von PCl_3 musste das Amidin $C_6H_5NHCH{=}NC_6H_4CH_3$, anderseitig aus Formyltoluidin, Anilin und PCl_3 das Amidin $C_6H_4CH_3NH.CH{=}N.C_6H_5$ zu erwarten sein.

Als diese Versuche durchgeführt wurden, ergab sich das überraschende Resultat, dass wohl zwei verschiedene Amidine entstanden, dass diese aber verschieden waren von denen, die durch Verdrängung gewonnen worden waren.

Werden 5 Grm. Formtoluid mit 3,6 Grm. Anilin verrieben, so findet anfangs Lösung des Toluids, bald darauf aber ein Festwerden des Gemisches statt. Versetzt man das homogene Gemisch hierauf mit Phosphortrichlorid, so findet unter lebhafter Reaction die Bildung des Amidins statt. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn und Petroläther; in letzterem Mittel in der Wärme gelöst, fällt das Amidin in Form seidenglänzender, weicher, weisser Nadeln vom Schmelzp. 98° aus. Das Platinsalz bildet, aus Eisessiglösung gefällt, gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 207°.

Analyse:

0,2456 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 746 Mm. Druck 28,2 Ccm. N.
0,1754 Grm. Substanz gaben 0,1071 Grm. H_2O u. 0,5144 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,00	79,98 %
H	6,66	6,37 „
N	13,33	13,35 „.

0,0894 Grm. Platindoppelsalz gaben 0,0209 Grm. Pt = 23,37 % Pt (berechnet 23,42 %).

Werden 5 Grm. Formanilid mit 4,8 Grm. p-Toluidin verrieben, so verflüssigt sich das Gemisch, trotzdem beide

Körper feste Ingredienzien sind. Auf Zusatz von Phosphortrichlorid findet leicht die Bildung des Amidins statt. Dasselbe ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroïn und Petroläther; es resultirt aus letzterem in Form kleiner, harter Prismen vom Schmelzpunkt 102°.

Das Platinsalz fällt, aus Eisessiglösung niedergeschlagen, in Form hellgelber, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 218°.

0,2843 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 755 Mm. Druck 33 Ccm. N.
0,2227 Grm. gaben 0,1237 Grm. H_2O u. 0,6544 Grm. CO_2.
0,2159 Grm. gaben 0,1285 Grm. H_2O u. 0,6338 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C	80,00	80,14	80,06 %
H	6,66	6,17	6,58 „
N	13,33	13,60 %	—.

0,1587 Grm. Platinsalz lieferten 0,0369 Grm. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,42	23,31 %.

Aus Gründen, die gleich erörtert werden sollen, lag der Gedanke, dass diese letzten beiden Amidine identisch seien, nahe.[1]) Allein an der Verschiedenheit beider Körper ist nicht zu zweifeln; beim Umkrystallisiren derselben aus warmem Petroläther ist der Unterschied in ihrem Verhalten schon deutlich ausgeprägt: der Körper vom Schmelzp. 98° löst sich leichter und fällt beim Abkühlen der Lösung sofort in weissen Nadeln aus, der Körper vom Schmelzp. 102° geht schwerer in Lösung und setzt sich langsam in harten, kleinen Prismen ab. Eine quantitative Löslichkeitsbestimmung ergab folgende Werthe:

Amidin vom Schmelzp. 98°.

50 Ccm. einer bei 10° gesättigten Petrolätherlösung enthielten 0,5645 Grm. Substanz.

Amidin vom Schmelzp. 102°.

50 Ccm. der gesättigten Petrolätherlösung enthielten bei 10° nur 0,2648 Grm.

[1]) v. Pechmann, Ber. 27, 1699 u. 28, 869, 2363.

Auch die Schmelzpunkte der Platindoppelsalze zeigen eine gegenseitige Differenz von 11°.

Somit liegen verschiedene, isomere Methenylphenyl-p-tolylamidine vor. Von ihnen werden sicher zwei structurverschieden sein. Wegen der Einfachheit der möglichen Constitionsformen werden die zwei anderen, die also sowohl unter sich, als auch mit den erst erwähnten Amidinen isomer sind, vielleicht als physikalisch- oder als stereochemisch-isomer anzusprechen sein. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieses Punktes, auch betreffs der Möglichkeit der Ueberführbarkeit des einen Amidins in das andere, über Derivate der 4 Isomeren etc. werden von Herrn Cand. chem. Zwingenberger, der vorliegende Versuche mit so schönem Erfolge durchgeführt hat, unternommen werden. Es ist zu hoffen, dass die Zahl der isomeren Körper aus diesem Specialgebiet sich durch neue Fälle vermehren lassen wird, denn zu den obigen 4 isomeren Menthenyldiphenylamidinen wären noch isomer in Rücksicht auf Constitution:

1. Methenylmethyldiphenylamidin $\begin{matrix} C_6H_5N=CH \\ C_6H_5N.(CH_3). \end{matrix}$

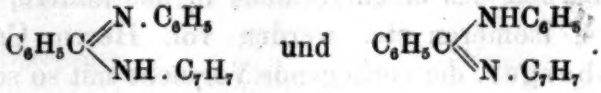
2. Aethenyldiphenylamidin $C_6H_5N=C.(CH_3).NHC_6N_5$,

aber auch Methenylphenylbenzylamidin in 2 Formen:

als $C_6H_5CH_2N=CH.NHC_6H_5$ und
als $C_6H_5CH_2\ NH.CH=NC_6H_5$,

die nach schon charakterisirter Verdrängsmethode zu gewinnen wären. Zugleich ist zu erwarten, dass die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Gemische von wechselseitiger Formylverbindung ähnliche Isomerieerscheinungen zeitigt, wie solche bei den Methenyltolylamidinen eruirt worden sind. Es liegt in dem Rahmen der Arbeit, die Amidine im Allgemeinen einer dahingehenden ausgedehnten Bearbeitung zu unterwerfen, namentlich soweit sich dieselben mit Hülfe von Orthosäureäthern gewinnen lassen werden.

Nach einer Richtung hin scheinen die bis jetzt gewonnenen Resultate schon gegenwärtig eine gewisse theoretische Wichtigkeit zu besitzen, dieselben schliessen sich nämlich eng an an die Untersuchungen von von Pechmann über gemischte isomere Amidine, durch welche derselbe zur Aufstellung der Begriffe „virtueller" und „functioneller" Tautomerie gelangte.[1]) von Pechmann erhielt aus Benz-p-toluid, Anilin und Phosphorpentachlorid ein Amidin vom Schmelzp. 133°, aus Benzanilid, p-Toluidin und PCl_5 ein solches vom Schmelzp. 128°. Ihnen mussten die zwei Structurformeln zukommen:



und

Es wurde danach beobachtet, dass die so wenig differirenden Schmelzpunkte beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollkommen zusammenrücken, wodurch von Pechmann veranlasst wurde, beide Amidine nunmehr als vollkommen identisch anzusehen, um so mehr, da dieselben zum Verwechseln ähnlich sind und zudem bei der Spaltung mit Säuren ein Gemenge von Anilid und Toluid, Anilin und Toluidin liefern. Die Identität dieser Amidine verschwand in ihren Derivaten, wenn z. B. der Imidwasserstoff gegen die Aethylgruppe ersetzt wurde.

Nun bieten die oben beschriebenen, mit Hülfe von PCl_3 gewonnenen Methenylphenylamidine ein volles Analogon zu den als identisch angesehenen Benzenylamidinen; zwar ist das physikalische Verhalten der Körper nicht eben sehr ähnlich, aber auch bei ihnen ist die Differenz der Schmelzpunkte — 4° — eine sehr geringe, in absolutem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt, fallen alle zwei gleichmässig als ölige Emulsionen aus, die bald zu Nädelchen erstarren. In diesem Habitus sehen beide Amidine sich sehr ähnlich, sind aber dennoch unzweifelhaft verschieden. Ist ein Rückschluss erlaubt, so möchte ich denselben dahin aussprechen, dass auch die zwei Benzenylphenyltolylamidine von Pech-

[1]) v. Pechmann, Ber. 27, 1700; 28, 870, 2363.

manns trotz ihrer grossen äusseren Aehnlichkeit — die kaum überraschen kann — und trotz des Zusammenfallens ihrer Schmelzpunkte verschiedene Körper oder Gemische isomerer Amidine vorzustellen scheinen.

Ueber die Gewinnung isomerer Hydrazone ist mehrfach berichtet worden.

Nach Untersuchungen des Verfassers entsteht bei der Reduction von o-, m-, und p-Nitrobenzylidenphenylhydrazon mittelst Phenylhydrazins, die nach der Zersetzung des letzteren unter Entbindung der theoretischen Menge Stickstoffs verläuft, aus der o-Nitroverbindung fast quantitativ krystallinisches o-Amidobenzylidenphenylhydrazon, bei den m- und p-Verbindungen neben den krystallinischen Hydrazonen ziemliche Mengen eines dicken, hellgelben Oels, dessen Auftreten auch bei der Reduction des m-Nitroderivats mittelst Schwefelammons constatirt wurde.[1]). Ich gebe der Vermuthung Raum, dass diese Oele Isomere der krystallinischen Modifikation vorstellen; wieder aufgenommene Untersuchungen werden darüber Aufschluss geben. Sollte die Annahme Bestätigung finden, so wäre dieselbe insofern interessant, als sie ein Beispiel gäbe, wie aus schon gebildetem Hydrazon dadurch Isomerieerscheinung zu Stande kommt, dass eine aktive Gruppe innerhalb des Gesammtmoleküls in eine indifferente verwandelt wird, d. h. es wäre der Nitrogruppe in den Nitrobenzylidenverbindungen gegenüber den basischen Phenylhydrazinresten eine „sterische Richtwirkung" zuzuschreiben, die mit der Reduction der Gruppe verschwindet, wodurch der Eintritt des Phenylhydrazinrestes in zwei Gleichgewichtslagen erfolgen kann. Eine Stütze für die Annahme, dass die Nitrogruppe in den Nitrobenzylidenphenylhydrazonen in Contact mit den basischen Hydrazinresten steht, wird man in dem Umstand finden können, dass diese Körper bei Acetylirungs- und Benzoylirungsversuchen grosse Resistenz aufweisen. Die Möglichkeit, sterisch isomere Nitrobenzylidenphenylhydrazone durch Copulation ihrer Muttersubstanzen zu erzielen, wird daher wohl fern liegen, dagegen erscheint mir nicht ausgeschlossen die Bildung sterisch isomerer Säurederivate aus

[1]) R. Walther, dies. Journ. [2] 53, 458.

den Hydrazonen. Der Umstand, dass bei der Reduction von o-Nitrobenzylidenphenylhydrazon nur ein krystallinisches Amidoderivat entsteht, kann vielleicht darauf beruhen, dass die Amidogruppe gegenüber dem Phenylhydrazinrest ebenfalls eine richtende, und zwar abstossende Wirkung besitzt.

Dresden, im Januar 1897.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

41. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

VII. Abhandlung.

In der ersten Abhandlung über die Piperazine[1]) wurde bereits der Versuch gemacht, eine allgemeine Charakteristik dieser Basen zu entwerfen auf Grund des damals vorliegenden, vielleicht noch etwas spärlichen Versuchsmaterials. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung dieser Körperklasse hat jene Charakteristik im Grossen und Ganzen sich als zutreffend erwiesen; untersucht wurden bis jetzt ausschliesslich aliphatisch substituirte Piperazine. Sie wurden erhalten aus den entsprechenden Pyrazinen (resp. Hydropyrazinen) durch Reduction in äthylalkoholischer Lösung mittelst Natrium bei Wasserbadtemperatur. Saure Reductionsmittel können nicht mit Erfolg zur Anwendung gelangen, auch nicht zur theilweisen Hydrirung der Pyrazine, weil die Produkte partieller Hydrirung unter dem Einfluss von Mineralsäuren, besonders in höherer Temperatur, leicht Spaltung erleiden. Namentlich ist es bis jetzt in keiner Weise gelungen, die bitertiären Pyrazine in bisecundäre Dihydropyrazine überzuführen, eine Thatsache, welche nicht zu Gunsten der vielfach gemachten Annahme einer vereinzelten para-Bindung zwischen den beiden N-Atomen spricht. Bei Einwirkung von reducirenden Mitteln bleiben die Pyrazine entweder unverändert oder nehmen gleich 3 Paare Wasserstoffatome auf unter Bildung der Piperazine.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen diese Piperazine weit weniger Aehnlichkeit mit den constitutionsverwandten Basen der Piperidinreihe als mit den aliphatischen Diaminen. Es sind farblose, theils flüssige, theils prachtvoll krystallisirende Substanzen von stark ausgeprägter Basennatur, welche an feuchter Luft schwach rauchen und lebhaft Kohlensäure anziehen. Sie besitzen grosse Verwandschaft zum Wasser, lösen sich leicht und unter beträchtlicher Erwärmung also Hydrat-

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 491.

bildung darin auf; einige scheinen constant siedende Hydrate zu bilden. Auch in Alkohol lösen sie sich leicht, desgleichen in Chloroform, dagegen sind sie mehr oder minder schwer löslich in Aether, jedoch nicht unlöslich, wie früher gesagt wurde. Aus ihren wässrigen Lösungen werden sie durch Kali abgeschieden, manche in krystallinischem Zustande; von den kaustischen Laugen trennt man sie am zweckmässigsten mittelst Chloroform. In diesem Lösungsmittel werden sie beim Stehen über Stangenkali gewöhnlich vollkommen entwässert. Durch Destillation über metallischem Natrium können die letzten Spuren von Wasser entfernt werden. Zu dieser Operation genügen gewöhnliche Fractionirkolben; Gefässe aus Platin[1]) oder Silber sind nicht erforderlich.

Bemerkenswerth ist das regelmässige Auftreten zweier isomerer Basen bei der Hydrirung eines Pyrazins, nicht des Pyrazins selbst und seiner monosubstituirten, wohl aber aller zwei- und mehrfach substituirter Homologen. Bei aller Aehnlichkeit zeigen diese Isomeren doch wieder charakteristische Verschiedenheiten; auch tritt gewöhnlich eine derselben in weitaus überwiegender, die andere nur in untergeordneter Menge auf. Im Grossen und Ganzen zeichnen sich die Glieder der vorwiegend gebildeten Reihe durch grössere Krystallisationsfähigkeit der freien Basen und vielfach auch ihrer Derivate aus. Mehr als zwei Isomere konnten bis jetzt in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen werden, obgleich bei den tri- und tetrasubstituirten Piperazinen gemäss der früher entwickelten Auffassung die Anzahl der möglichen Isomeren eine grössere ist. Mehr als zwei Isomere werden demnach entweder überhaupt nicht gebildet oder aber, es treten solche in so verschwindend kleinen Mengen auf, dass ihre Entstehung nur beim Arbeiten mit grossen Quantitäten sich feststellen lässt. Auch ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Isomeren gegenseitig in einander umzuwandeln. Alle sonst mit Erfolg angewandten Mittel haben hier versagt, doch sind die Versuche hierüber, sowie über die Spaltung in optisch active Isomere noch nicht zum Abschluss gelangt.

Schliesslich soll noch die Gesetzmässigkeit bei den Siede-

[1]) A. W. v. Hofmann, Ber. 23, 3299.

punkten in Kürze erörtert werden. In der ersten Abhandlung über die Piperazine wurde darauf hingewiesen, dass hier den Hydroproducten — entgegen sonstiger Erfahrungen — der höhere Siedepunkt zukomme. Dies trifft nur theilweise zu, nur bei den niederen Homologen. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt schlägt dies Verhältniss in das Gegentheil um, eine Thatsache, für welche die Erklärung in der beträchtlichen Verschiedenheit zu suchen ist, welche die Erhöhung des Siedepunktes erfährt bei Eintritt einer Methylgruppe in das Pyrazin und in das Piperazin. Diese Zunahme beträgt in der Pyrazinreihe ca. 18°, bei den Piperazinen dagegen nur ca. 7°. Das anfängliche Verhältniss muss also bei steigendem Molekulargewicht schliesslich sich umkehren; schon beim Trimethylpyrazin fällt der Siedepunkt (171,5°) mit dem seines Hexahydroproduktes sehr nahe zusammen, zwischen die Siedepunkte der beiden stereoïsomeren Trimethylpiperazine (169,5°, resp. 174,5°) Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse möge folgende kleine Tabelle dienen.

	Siedepunkt:		Siedepunkt:	
Pyrazin	118°	Piperazin	145,5°	—
Methylpyrazin	135,5°	Methylpiperazin . . .	155°	—
2,5-Dimethylpyrazin . .	154,5°	2,5-Dimethylpiperazin .	α 162°	β 162°
Trimethylpyrazin . . .	171,5°	Trimethylpiperazin . .	α 169,5°	β 174,5°
Tetramethylpyrazin . .	189,5°	Tetramethylpiperazin .	α 177°	β 181°
Dimethyläthylpyrazin .	180,5°	Dimethyläthylpiperazin	α 176°	β 185,5°

Von den allgemeinen Eigenschaften der Piperazine soll noch hervorgehoben werden die Schwerlöslichkeit der Pikrate, sowie die Leichtlöslichkeit ihrer harnsauren Salze. Letztere Eigenschaft, im Verein mit der grossen Beständigkeit dieser Basen in der Blutbahn führte zu ihrer erfolgreichen therapeutischen Anwendung bei harnsaurer Diathese.

I. Die stereoisomeren 2,5-Dimethylpiperazine.

Die Reduction von 2,5-Dimethylpyrazin mittelst Natrium in alkoholischer Lösung liefert als Hauptprodukt das bereits früher eingehend behandelte α-Dimethylpiperazin; die isomere β-Base tritt nur in untergeordneter Menge auf. Aus diesem Grunde standen zur ersten Untersuchung auch nur wenige Gramm der letzteren zur Verfügung. Die technische Gewin-

nung des Dimethylpiperazins in den Werkstätten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld behufs Darstellung von Lycetol (Dimethylpiperazintartrat) brachte mich in den Besitz auch grösserer Mengen dieser β-Base welche zu einer eingehenden vergleichenden Untersuchung benutzt wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass der Unterschied zwischen den Isomeren am wenigsten zu Tage tritt an den freien Basen selbst. In ihren chemischen, wie in vielen ihrer physikalischen Eigenschaften sind diese sich ungemein ähnlich. Sie besitzen beide den gleichen oder doch nahezu gleichen, höchstens um einige Zehntel Grade verschiedenen Siedepunkt, unterscheiden sich dagegen im Schmelzpunkte um mehrere Grade. Bei ihrer hervorragenden Krystallisationsfähigkeit gelang es leicht, beide Basen in krystallographisch bestimmbaren Formen zu erhalten, deren Untersuchung ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin verdanke. So ungemein und zum Verwechseln ähnlich auch diese Krystalle in ihrer Form erscheinen, so konnte doch ihre Verschiedenheit nachgewiesen werden. Die Krystalle der α-Base gehören dem monoklinen, jene der β-Base dem rhombischen Systeme an.

Zur Trennung der beiden stereoisomeren Dimethylpiperazine — sowie der isomeren Piperazine überhaupt — benutzt man am zweckmässigsten die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in absolutem Alkohol.

α-Dimethylpiperazin.

Die α-Base siedet bei 162° (Faden ganz im Dampf; 760 Mm. B.) und schmilzt bei 118°—119°. Sie findet sich bereits früher eingehend beschrieben. Nachzutragen sind noch die Daten der Analyse, sowie der krystallographischen Untersuchung.

0,1451 Grm. gaben 0,3361 Grm. CO_2 und 0,1654 Grm. H_2O.
0,1833 Grm. gaben 39,0 Ccm. N bei 748 Mm. und 13°.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	63,15	63,13 %
H	12,28	12,61 „
N	24,56	24,74 „.

Zur krystallographischen Untersuchung eignete sich besonders die aus Chloroform krystallisirte Base, glänzende, vierseitige Tafeln von meist sehr regelmässiger Ausbildung.

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1{,}7026 : 1 : 2{,}9809$

$\beta = 86^\circ\ 34'$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\ o\mathrm{P}$, $a = \{100\}\ \infty\breve{\mathrm{P}}\infty$ und $p = \{111\} - \mathrm{P}$.

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoid {001} und bis 4 Mm. lang, bezw. breit und $^1/_3$ Mm. dick.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	$= 86^\circ\ 34'$	—
$c : p = (001) : (111)$	$= 72^\circ\ 14'$	—
$p : p = (111) : (\bar{1}1\bar{1})$	$= 69^\circ\ 36'$	—
$p : a = (111) : (100)$	$= 59^\circ\ 57'$	$60^\circ\ 1'$.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {001}.

Ebene der optischen Axen = {010}.

Durch die Fläche {001} gesehen, macht sich eine optische Axe ganz am äussersten Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar."

β-Dimethylpiperazin.

Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat in wässriger Lösung mittelst Alkali zerlegt. Hierbei kann sofort ein Unterschied von der α-Base beobachtet werden; dieses Isomere scheidet sich stets in Form eines Oeles ab, welches weit weniger Neigung zum Festwerden zeigt als die in gleicher Weise frei gemachte α-Base, welche sehr rasch zu farblosen Blättchen erstarrt. Das ausgeschiedene Oel wird mit Chloroform aufgenommen, mittelst Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Die Base siedet wie die α-Base bei 162° (Faden ganz im Dampf; 760 Mm. Barometerstand) und unter ganz den nämlichen Erscheinungen, wie sie früher bei der α-Base erwähnt wurden; die Dämpfe verdichten sich meist direct zu glänzenden, äusserst dünnen Blättchen. Sie zeigt überhaupt ganz ähnliches Krystallisationsvermögen, wie dies bei der α-Base hervorgehoben wurde, und krystallisirt gleich jener stets wasserfrei. Auch ihre Flüchtigkeit ist die gleiche, nur scheint sie etwas leichter Wasser und in Folge dessen auch Kohlensäure aus der Luft anzuziehen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse zeigen gleichfalls keinen bemerkenswerthen Unterschied von der α-Base. Das β-Dimethylpiperazin ist ungemein leicht und mit stark alkalischer Reaction löslich in Wasser und in Alkohol, auch in Chloroform, schwerer löst es sich in Benzol und

sehr schwer in Aether. Die aus Chloroform oder Benzol krystallisirte und ausserdem noch sublimirte Base schmilzt bei 114°—115°, also 4° niedriger als die α-Base.

1. 0,1584 Grm. lieferten 0,3637 Grm. CO_2 und 0,1774 Grm. H_2O.
2. 0,1996 Grm., frisch destillirt, gaben 0,4618 Grm. CO_2 und 0,2234 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,15	62,62	63,08 %
H	12,28	12,43	12,42 „.

Die zur krystallographischen Untersuchung benutzten Krystalle wurden gleich der α-Base aus Chloroform erhalten und zeigten ganz ähnliches Aussehen wie jene.

„Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 1{,}6534 : 1 : 2{,}7416$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\ oP$, $m = \{110\}\ \infty P$ und $o = \{111\}\ P$. Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem dritten Pinakoïd {001} und bis zu 10 Mm. lang, bezw. breit und 1 Mm. dick. Von den Randformen herrscht das Prisma dritter Art {110} vor.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 62° 20'$	—
$c : o = (001) : (111)$	$= 72° 40'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	—	$59° 12'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	$109° 32'$.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {001}.

Durch das Pinakoïd {001} sind keine optischen Axen zu erkennen."

Chlorwasserstoffsaures β-Dimethylpiperazin, $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + H_2O$, unterscheidet sich höchst charakteristisch von dem entsprechenden Salz der α-Base durch seine weit grössere Löslichkeit in Wasser, wie auch in absolutem Alkohol, ferner durch die Fähigkeit, aus absolutem Alkohol wasserfrei, aus Wasser dagegen mit 1 Mol. H_2O zu krystallisiren. Während das α-Chlorhydrat auf 10 Thle. etwa 11 Thle. Wasser gebraucht zur Lösung, lösen sich 10 Thle. β-Chlorhydrat schon in ca. 7 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Noch prägnanter ist der Unterschied der Löslichkeit in absolutem Alkohol, ein Unterschied, welcher mit Vortheil zur Trennung der beiden Stereoisomeren benutzt wird. 1 Liter absoluter Alkohol löst auch bei Siedetemperatur höchstens 4—5 Grm. α-Chlorhydrat. Die Löslichkeit des β-Salzes ist

5—6 Mal grösser; es lösen sich 27—30 Grm. in 1 Liter siedendem absolutem Alkohol. Diese Lösung scheidet das Salz beim Abkühlen in feinen, meist büschelförmig angeordneten, glänzenden, wasserfreien Nädelchen wieder ab bis auf ca. 5 Grm., so dass also die Löslichkeit dieses β-Chlorhydrats in kaltem absolutem Alkohol etwa gleich kommt jener des α-Salzes im siedenden Alkohol.

Dieses wasserfreie Salz aus absolutem Alkohol wurde zur Analyse benutzt.

1. 0,2134 Grm. gaben 0,1729 Grm. H_2O und 0,3020 Grm. CO_2.
2. 0,1071 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0852 Grm. H_2O und 0,1510 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl$:	Gefunden: 1.	2.
C	38,54	38,56	38,45 %
H	8,56	8,99	8,77 „.

An der Luft zerfliesst dieses aus Alkohol krystallisirte Salz sehr rasch unter Bildung eines wasserhaltigen Salzes, welches aus seiner wässrigen Lösung beim Eindunsten stets nur in kleinen, glänzenden Blättchen oder Nädelchen erhalten werden konnte, unscheinbar im Vergleich zu den prachtvollen, grossen Prismen oder Tafeln des Chlorhydrats der α-Base, von denen einzelne Individuen oft mehrere Gramm wiegen. Dieses Hydrat verliert sein Krystallwasser schwer und nur in höherer Temperatur. Beim Stehen an der Luft ergänzt sich der Verlust rasch wieder.

1,1205 Grm. verloren beim Erhitzen auf 110°, schliesslich auf 150° —160° 0,0838 Grm., beim Stehen an der Luft wurden 0,0827 Grm. wieder aufgenommen.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	8,78	7,48 %.

Bromwasserstoffsaures β-Dimethylpiperazin, $C_6H_{14}N_2 . 2HBr + H_2O$.

Im Gegensatze zu dem vorigen Salz krystallisirt auch das β-Bromhydrat gleich dem α-Bromhydrate in ausgezeichneten, lebhaft glänzenden, wasserklaren Krystallen von prismatischem Habitus, in ein bis mehrere Centimeter langen Prismen, welche jedoch zum Unterschiede von dem Salze der α-Base 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 110°—120° abgegeben, beim

Liegen an der Luft indes rasch wieder aufgenommen wird; schon nach 24 Stunden ist der Wasserverlust wieder völlig ergänzt. Seine Löslichkeit in Wasser, wie in absol. Alkohol, ist jener des β-Chlorhydrates fast gleich; es lösen sich 10 Thle. in ca. 7 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Das wasserfreie Salz schmilzt unter Gasentwicklung und theilweiser Zersetzung bei 287°—288°.

0,8514 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 110°—120° 0,0520 Grm.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HBr + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,12	6,11 %.

0,2440 Grm., bei 120° entwässert, lieferten 0,3319 Grm. AgBr, entsprechend 0,1412 Grm. Br.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HBr$:	Gefunden:
Br	57,97	57,86 %.

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin, dessen Mittheilungen ich folgendes entnehme:

„Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}4578 : 1 : 0{,}2412.$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $r = \{101\}\breve{P}\infty$, $o = \{121\}2\breve{P}2$ und $c = \{001\}oP$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 10 Mm. lang und 3 Mm. dick. Von den angegebenen Formen herrschen die beiden Pinakoïde {100} und {010} gleichmässig vor, während das Prisma {110} mehr zurücktritt. Die Endflächen $r = \{101\}$ und $o = \{121\}$ sind untereinander meist von gleicher Grösse, das dritte Pinakoïd erscheint dagegen nur selten und untergeordnet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	49° 12′	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	55° 34′	—
$r : m = (101) : (110) =$	64° 50′	64° 55′
$o : a = (121) : (100) =$	52° 43′	52° 50′
$o : b = (121) : (010) =$	56° 13′	56° 24½′
$o : o = (121) : (\bar{1}2\bar{1}) =$	109° 52′	110° 1′
$m : o = (110) : (121) =$	38° 49′	38° 50′
$m : o = (110) : (1\bar{2}1) =$	72° 3′	72° 27′.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = $a = \{100\}$.

Erste Mittellinie = Axe = c.

$2E$ in Luft = ca. 72°.

$2E$ in Glas = 38° 56′ für Na-Licht (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion der Axen ziemlich stark; $\varrho > v$.

Doppelbrechung positiv."

Das schwefelsaure β-Dimethylpiperazin,

$$C_6H_{14}N_2 . H_2SO_4 + H_2O,$$

enthält gleich dem Salze der α-Base 1 Mol. H_2O, welches bei höherer Temperatur abgegeben, beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen wird. In Wasser löst es sich weit leichter als das α-Sulfat; es gebraucht zu seiner Lösung etwa die Hälfte seines Gewichts an Wasser. Seine Löslichkeit in Alkohol ist sehr gering. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung erhält man prachtvolle glasglänzende Tafeln, aus alkoholisch-wässriger Lösung glänzende Prismen.

0,8663 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 115°—125° 0,0618 Grm.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . H_2SO_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,82	7,13 %.

0,2761 Grm. entwässerter Substanz lieferten 0,3064 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4	46,22	46,65 %.

β-Dimethylpiperazin-Bichromat, $C_6H_{14}N_2 . H_2Cr_2O_7$, wurde in der gleichen Weise dargestellt wie das α-Salz und zeigt mit jenem die weitgehendste Uebereinstimmung in seinem ganzen Aussehen, in seiner Löslichkeit in kaltem wie in heissem Wasser, desgleichen beim Erhitzen im Capillarrohr. Von 100° ab färbt es sich dunkel, wird gegen 140° nach und nach ganz schwarz und verpufft lebhaft bei 140°—141° ohne zu schmelzen. Erhitzt man das Salz (oder das α-Chromat) trocken im Reagensrohr, so verpufft es sehr heftig unter lebhaftem Funkensprühen und auffallend starker Volumvermehrung. Auch die Krystalle des β-Chromates färben sich beim Liegen an der Luft rasch dunkel bis schwarz, halten sich aber in ihren wässrigen Mutterlaugen sehr lange völlig unverändert.

0,2508 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, lieferten 0,4829 Grm. chromsaures Blei, entsprechend 0,1638 Grm. $H_2Cr_2O_7$.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
$H_2Cr_2O_7$	65,76	65,31 %.

Wenn auch in vorstehend Mitgetheiltem ein Unterschied zwischen dem β- und α-Chromat nicht zu Tage tritt, so konnte ein solcher doch festgestellt werden hinsichtlich der Krystallform. Bei aller Gleichartigkeit im Aussehen gehören die Krystalle dieses β-Salzes dem monosymmetrischen Systeme an, während das α-Chromat asymmetrische Krystalle bildet.

Auch diese krystallographische Untersuchung verdanke ich Hrn. Dr. A. Fock-Berlin, dessen Mittheilung hierüber ich anbei folgen lasse:

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1{,}0913 : 1 : 1{,}7296.$

$\beta = 84° 34\frac{1}{2}'.$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\, oP$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $p = \{111\} - P$ und $b = \{010\}\, \infty P \infty$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis zu 3 Mm. lang, bez. breit und $1\frac{1}{2}$ Mm. dick. Von den Randflächen herrscht in der Regel die hintere Pyramide $\{\bar{1}11\}$ vor, die Symmetrieebene $\{010\}$ erscheint nur ganz untergeordnet. Die Krystalle färben sich am Tageslicht dunkel bis schwarz, ohne dass der Glanz der Flächen verloren geht.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$= 70° 0'$	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}11)$	$= 87° 42'$	—
$p : c = (111) : (001)$	$= 63° 47'$	—
$p : p = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 82° 56'$	$82° 49'$
$p : o = (111) : (\bar{1}11)$	$= 103° 1'$	$102° 58'$.

Spaltbar ziemlich vollkommen nach $\{001\}$.

Ebene der optischen Axen = $\{010\}$.

Durch die Basis gesehen, macht sich eine optische Axe ganz am Rande im spitzen Winkel β bemerkbar."

β-Dimethylpiperazin-Phosphat. Ebenso wie bei der α-Base krystallisirt auch hier am schönsten das saure Salz, $C_6H_{14}N_2 . 2H_3PO_4 + H_2O$. Es unterscheidet sich von jenem schon dadurch, dass es im Wasser weit leichter löslich ist (etwa 1:1), sowie durch seinen Gehalt von Krystallwasser. Aus seinen wässrigen Lösungen scheidet es sich ab in grossen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen von prismatischem Habitus.

0,4769 Grm. verloren bei 115°—120° 0,0289 Grm.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2H_3PO_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,49	6,06 %.

0,2426 Grm. entwässertes Salz lieferten 0,1734 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,1531 Grm. H_3PO_4.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2H_3PO_4$:	Gefunden:
H_3PO_4	63,22	63,11 %.

Die krystallographische Untersuchung durch Herrn Dr. A. Fock-Berlin ergab, dass auch diese Krystalle dem asymmetrischen Systeme angehören gleich jenen des ent-

sprechenden α-Salzes, dass sie jedoch völlig von letzterem verschieden sind.

„Krystallsystem: asymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}6054 : 1 : 2{,}2037.$

$\alpha = 85^\circ\ 1'.$ $\quad A = 88^\circ\ 31'.$

$\beta = 124^\circ\ 37\frac{1}{2}'.$ $\quad B = 124^\circ\ 20'.$

$\gamma = 96^\circ\ 38'.$ $\quad C = 94^\circ\ 38'.$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty\mathrm{P}'$, $\quad n = \{1\bar{1}0\} = \infty'\mathrm{P}$,

$c = \{001\}\,o\mathrm{P}$ und $q = \{0\bar{1}1\}\,'\breve{\mathrm{P}}\,\infty$.

Drei zur Untersuchung vorliegende, farblose Krystalle waren kurzprismatisch nach der Verticalaxe und bis zu $2\frac{1}{2}$ Mm. lang und $1\frac{1}{2}$ Mm. dick. Von den Endflächen herrschte das dritte Pinakoïd {001} vor, während das Pinakoïd erster Art {011} nur untergeordnet erschien. Die Flächen spiegelten gut, trotzdem machte sich ein starkes Schwanken in den Winkeln bemerkbar.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : n = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 52^\circ\ 50'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 60^\circ\ 8'$	—
$n : c = (1\bar{1}0) : (001)$	$= 58^\circ\ 52'$	—
$q : c = (0\bar{1}1) : (001)$	$= 63^\circ\ 0'$	—
$q : m = (0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$= 76^\circ\ 50'$	—
$q : n = (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	$= 55^\circ\ 10'$	$55^\circ\ 5'$.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {110}.

Durch die Spaltungsfläche {110} tritt eine optische Axe aus, scheinbar ca. 24° geneigt gegen die zugehörige Normale."

Weinsaures β-Dimethylpiperazin, $C_6H_{14}N_2 . C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Dies neutrale weinsaure Salz der β-Base wurde in gleicher Weise dargestellt wie jenes der α-Base, das Lycetol. In Wasser ist es merklich schwerer löslich als letzteres; 10 Thle. brauchen etwa 15 Thle. Wasser von gew. Temperatur zur Lösung. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet es sich nicht in den schönen Krystallen des Lycetols ab, sondern in verzweigten Nadeln oder derben, zackigen, unregelmässig verwachsenen Prismen, welche nur halb so viel Krystallwasser enthalten als Lycetol. Das wasserfreie Salz schmilzt im Capillarröhrchen unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 222°—223°, demnach 20° niedriger als das α-Tartrat.

1,6515 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 115° 0,1461 Grm.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,58	8,84 %.

0,2290 Grm. des entwässerten Salzes lieferten 21,2 Ccm. N bei 752,4 Mm. und 11,5°.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . C_4H_6O_6$:	Gefunden:
N	10,61	10,90 %.

Das β-Dimethylpiperazin-Pikrat,

$$C_6H_{14}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH],$$

zeigt die gleiche Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol wie das α-Pikrat. In kaltem Wasser löst es sich noch weniger, denn 0,5 Grm. β-Chlorhydrat lieferten unter ganz denselben Bedingungen wie beim α-Pikrat angegeben 1,46 Grm. Pikrat (gegen 1,16 Grm. bei jenem), also nahezu die theoretisch mögliche Menge von 1,53 Grm; so dass dieses Pikrat in kaltem Wasser nahezu unlöslich erscheint. Dagegen löst es sich leichter in heissem Wasser als jenes der α-Base und krystallisirt beim Abkühlen in glänzenden, dendritischen Nadeln.

Ueber das Platinsalz, das Goldsalz und das Quecksilbersalz, desgleichen über das Dinitrosamin und ihre Unterschiede von den entsprechenden Derivaten der α-Base finden sich früher schon ausführliche Angaben, auf welche hiermit verwiesen sei.

Es erübrigt noch das

Dibenzoyl-β-dimethylpiperazin

$$C_6H_{12}N_2(COC_6H_5)_2 + H_2O,$$

welches in derselben Weise mittelst Benzoylchlorid dargestellt wurde wie die gleichnamige Verbindung der α-Base. Von letzterer ist es charakteristisch unterschieden durch seine weit grössere Löslichkeit in Alkohol, durch seinen Krystallwassergehalt, sowie durch seinen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt. Wasserfrei schmilzt es bei 147°—148° ohne Zersetzung; früher war der Schmelzpunkt etwas zu hoch, bei 151°—152°, angegeben worden. Am schönsten krystallisirt die Verbindung aus einer alkoholisch-wässrigen Lösung in harten Kryställchen von eigenthümlich mattem Glanz.

0,8320 Grm. verloren beim Trocknen auf dem Wasserbade, schliesslich bei 110°—115° 0,0453 Grm.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2(CO . C_6H_5)_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,29	5,44 %.

0,2284 Grm. der entwässerten Substanz lieferten 17,2 Ccm. N bei 765 Mm. und 15°.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$:	Gefunden:
N	8,69	8,87 %.

Die krystallographische Untersuchung durch Herrn Dr. A. Fock-Berlin ergab folgende Resultate:

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 2{,}6833 : 1 : 1{,}6013.$

$\beta = 72^\circ\ 17'.$

Beobachte Formen: $m = \{110\}\,\infty P$, $c = \{001\}\,oP$, $r = \{\bar{1}01\} + \breve{P}\infty$ und $o = \{\bar{1}12\} + {}^1/_2\,P$.

Die farblosen, trüben Krystalle sind theils kurzprismatisch nach der Verticalaxe, theils mehr tafelförmig nach der Basis {001} und zeigen Dimensionen bis zu 2 Mm. Die Querfläche {$\bar{1}$01} wurde nur bei der Hälfte der Krystalle und die Form {$\bar{1}$12} nur an einem einzigen Individuum beobachtet und zwar in einseitiger Ausbildung. Trotzdem manche Flächen gut spiegeln, macht sich doch ein sehr starkes Schwanken in den Winkeln bemerkbar.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 42^\circ\ 44'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 83^\circ\ 38'$	—
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$= 34^\circ\ 47'$	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$= 84^\circ\ 12'$	$83^\circ\ 52'$
$o : m = (\bar{1}12) : (\bar{1}10)$	$= 53^\circ\ 47'$	$54^\circ\ 17'$
$o : m = (\bar{1}12) : (110)$	$= 54^\circ\ 43'$	$54^\circ\ 32'$
$o : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}2)$	$=$ —	$77^\circ\ 22'$

Spaltbar deutlich nach {001} und {00$\bar{1}$}.

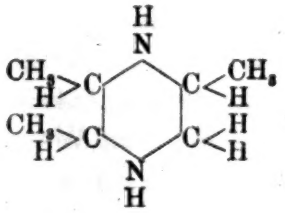
Für eine optische Untersuchung waren die Krystalle zu trübe, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Substanz dem rhombischen Systeme angehört."

II. Die stereoisomeren Trimethylpiperazine;

von

C. Stoehr und P. Brandes.

Das dreifach methylirte Pyrazin, $C_7H_{10}N_2$, konnte synthetisch dargestellt werden[1]) durch Erhitzen von Dimethylpyrazin-Brommethylat. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es ziemlich quantitativ über in Trimethylpiperazin, $C_7H_{16}N_2$,



[1]) Brandes u. Stoehr, dies. Journ. [2] **53**, 501.

Das Reactionsprodukt wird nach Zugabe von Wasser der Destillation aus einem Kupferkolben unterworfen. Mit den Alkoholdämpfen gelangt verhältnissmässig wenig Base in das Destillat; erst mit den Wasserdämpfen destillirt aus der concentrirt gewordenen, stark alkalischen Lösung das Piperazin. Das Gesammtdestillat wird genau mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft, wobei das Chlorhydrat des Reductionsproduktes als gelb gefärbte Krystallmasse zurückbleibt.

Wie bei der Reduction von Dimethylpyrazin durfte auch hier das Auftreten von stereoisomeren Basen erwartet werden, eine Erwartung, welcher die Thatsachen auch entsprachen; es gelang leicht, das Vorhandensein von zwei verschiedenen trimethylirten Piperazinen festzustellen. Ihre Trennung geschah wie beim Dimethylpiperazin mit Hilfe der Chlorhydrate und beruht auf dem Löslichkeitsunterschied der isomeren Salze in absolutem Alkohol. Die völlig trocknen, im Exsiccator über Schwefelsäure von Wasser befreiten Chlorhydrate werden in einem Kolben am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol gekocht. Dabei vollzieht sich die Scheidung; ein Theil, der Hauptbestandtheil des Reductionsproduktes, bleibt ungelöst (α-Base), der kleinere Antheil geht in Lösung (β-Base). Ersterer bildet eine blendend weisse, nicht hygroskopische Krystallmasse, welche abfiltrirt und nochmals behufs Reinigung mit absol. Alkohol in der gleichen Weise behandelt wurde, wobei nur unbedeutende Mengen in Lösung gingen. Durch Zerlegen dieses in absolutem Alkohol so schwer löslichen Chlorhydrates mittelst Kali erhält man das

α-Trimethylpiperazin.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von festem Kali die Base zunächst in Form farbloser Oeltröpfchen ab; beim Abkühlen wandeln sich dieselben rasch um in eine farblose, blättrige Krystallmasse. Behufs Isolirung und Reingewinnung wurde die Base in Chloroform aufgenommen, diese Lösung mittelst Stangenkali entwässert, nach eintägigem Stehen das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das Piperazin siedete ziemlich glatt bei 162°—162,5° (Faden ganz im Dampf; 753 Mm. Bar.). Das Destillat zeigte den characteristischen Geruch der Piperazine

und bildete ein farbloses, wasserklares Oel, in welchem die Ausscheidung von glänzenden, feinen Prismen begann.

1. 0,1294 Grm. lieferten 0,3083 Grm. CO_2 und 0,1463 Grm. H_2O.
2. 0,1261 Grm. lieferten 0,3020 Grm. CO_2 und 0,1453 Grm. H_2O.
3. 0,1300 Grm. lieferten 25,4 Ccm. N bei 763 Mm. und 17,5°.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	65,62	64,99	65,34 %	—
H	12,50	12,51	12,76 „	—
N	21,87	—	—	22,71 %.
	99,99			

Trotz dieser analytischen Resultate war die Base keineswegs völlig wasserfrei, wie die Destillation über Natrium zeigte. Beim ersten Behandeln mit metallischem Natrium machte sich noch ziemlich beträchtliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach 24stündigem Stehen über Natrium siedete die Base nun 7° höher, bei 169°—169,5° (756 Mm; Quecksilberfaden ganz im Dampf), ein Siedepunkt, der auch bei einer zweiten und dritten Destillation über Natrium keine Aenderung mehr erfuhr. Diese Destillation über Natrium vollzieht sich ohne jede Zersetzung der Base. Das Destillat bildet ein wasserklares Oel, in welchem bald Krystalle sich abzuscheiden beginnen in Gestalt farbloser, glänzender Prismen; beim Abkühlen mit Eis erstarrt rasch alles zu einer farblosen Krystallmasse.

Bei der Analyse dieses über Natrium destillirten Produktes ergab sich Folgendes:

0,1337 Grm. Base gaben 0,3215 Grm. CO_2 und 0,1553 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	65,62	65,59 %
H	12,50	12,86 „.

Das α-Trimethylpiperazin zeigt alle wesentlichen Eigenschaften der Angehörigen dieser Körperklasse, wie sie Eingangs bereits erörtert wurden. Der freien Base, wie ihren Derivaten wohnt die grosse Krystallisationsfähigkeit der α-Reihe inne. Sie ist ein kräftiges Alkali, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und sich leicht in Wasser löst zu einer stark alkalischen Flüssigkeit; auch Alkohol und Chloroform lösen sie leicht.

In allen untersuchten Salzen spielt das α-Trimethyl-

piperazin die Rolle einer kräftigen zweisäurigen Base. Die Leichtlöslichkeit seines harnsauren Salzes muss besonders hervorgehoben werden.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_7H_{16}N_2.2HCl$, ist in absolutem Alkohol auch bei Siedetemperatur nur sehr wenig löslich, dagegen löst es sich ungemein leicht in Wasser; es bedarf zu seiner Lösung weniger als die gleiche Menge Wasser. Beim Eindunsten dieser wässrigen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure scheidet es sich in prachtvollen, glänzenden meist sehr regelmässig ausgebildeten vierseitigen Tafeln ab, welche völlig luftbeständig sind, sowie frei von Krystallwasser. Vorsichtig erhitzt, sublimirt das Salz unzersetzt gleich Salmiak, Im Capillarröhrchen erhitzt, bleibt es unverändert bis ca. 270° und verkohlt von da ab allmählich, ohne bis 300° zu schmelzen. Seine wässrige Lösung reagirt sauer.

0,1158 Grm. lieferten 0,1762 Grm. CO_2 und 0,0958 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2.2HCl$:	Gefunden:
C	41,79	41,54 %
H	8,95	9,15 „.

Eine krystallographische Untersuchung verdanken wir Herrn Dr. A. Fock-Berlin, welcher uns Folgendes darüber mittheilt:

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0{,}7489 : 1 : ?$

$\beta = 65° 21'$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\ o\mathrm{P}$ und $m = \{110\}\infty\mathrm{P}$.

Die glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach $c = \{001\}$ und bis 1 Mm. dick und $2\frac{1}{2}$ Mm. breit, bez. lang. Andere Formen als c und m konnten nicht aufgefunden werden.

Beobachtet:

$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 68° 29'$

$m : c = (110) : (001) = 69° 50'$.

Spaltbarkeit vollkommen nach $c = \{001\}$, deutlich nach $m = \{110\}$.

Durch die Flächen $c = \{001\}$ und $m = \{110\}$ treten optische Axen nicht aus."

Das Platinsalz, $C_7H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$, ist in Wasser mässig schwer löslich und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung beim langsamen Verdunsten in ausgezeichneten, lebhaft glänzenden, prismatischen oder tafelförmig ausgebildeten Krystallen ab, welche oft beträchtliche Grösse

erreichen. Sie zeigen eine Farbe ähnlich der des Kaliumbichromates und verwittern schon im Exsiccator über Schwefelsäure unter Verlust ihres Krystallwassers.

0,1731 Grm., lufttrocken, verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 110° 0,0107 Grm. H_2O und hinterliessen beim Glühen 0,0585 Grm. met. Platin.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,28	6,18 %
Pt	33,92	33,79 „.

Das Pikrat, $C_7H_{16}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist gleich anderen Piperazinpikraten in Wasser auffallend schwer löslich. Versetzt man eine heisse, concentrirte Lösung von salzsaurem Trimethylpiperazin mit einer heissen einprocentigen Pikrinsäurelösung, so beginnt ziemlich rasch die Abscheidung des Pikrates in feinen, glänzenden, gelben Nädelchen und während des Abkühlens scheidet es sich nahezu quantitativ aus, so dass die erkaltete Lösung nur noch Spuren enthält. 0,25 Grm. Chlorhydrat lieferten so 0,66 Grm. Pikrat, berechnet 0,7 Grm. Das einmal abgeschiedene Salz ist in Wasser auch beim Kochen nur äusserst wenig löslich, desgleichen in Alkohol, Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich oberhalb 200° allmählich dunkler, ist bei ca. 250° ganz dunkel geworden, fast schwarz, und zersetzt sich bei 278°—279° unter lebhafter Gasentwicklung und Ausstossung gelber Dämpfe.

0,1629 Grm. lieferten 0,2286 Grm. CO_2 und 0,0610 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:		Gefunden:
C	38,17	38,24 %
H	3,79	4,17 „.

Dibenzoyl-trimethylpiperazin, $C_7H_{14}\begin{cases}N . CO . C_6H_5\\N . CO . C_6H_5\end{cases}$, auf die übliche Weise mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge aus dem salzsauren Salze in wässriger Lösung dargestellt, ist in Wasser kaum löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol. namentlich beim Erwärmen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in compacten, wohl ausgebildeten Krystallen ab, deren Flächen lebhaftester Glanz eigen ist, solange sich die Krystalle in den Mutterlaugen befinden, an der Luft aber bald eigenthümlich matt erscheinen, ohne dass die Verbindung

Krystallwasser enthält. Sie schmilzt bei 190° ohne Zersetzung zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

0,1241 Grm. lieferten 0,3407 Grm. CO_2 und 0,0838 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{14}N_2(COC_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,86 %
H	7,14	7,49 „.

Eine krystallographische Untersuchung dieser Dibenzoylverbindung verdanken wir gleichfalls Herrn Dr. A. Fock-Berlin.

„Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}6720 : 1 : 0{,}4101.$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\,\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\,\infty\breve{P}\infty$, $n = \{120\}\,\infty\breve{P}2$ und $o = \{111\}\,P$.

Die farblosen, trüben Krystalle sind meist dick tafelförmig nach dem Pinakoïd $b = \{010\}$ und bis zu 2 Mm. gross. Von den Randflächen tritt das Prisma $n = \{120\}$ in der Regel nur untergeordnet auf. Die Winkel zeigen grosse Schwankungen (2°—3°), wie man sie sonst meist bei sogenannten Grenzformen findet, doch liess die optische Untersuchung — soweit sie bei dem trüben Charakter der Substanz möglich war — keine sichere Entscheidung in dieser Hinsicht zu.

	Beobachtet:	Berechnet:
$b : n = (010) : (120)$	$= 36° 39'$	—
$a : o = (100) : (111)$	$= 60° 33'$	—
$b : o = (010) : (111)$	$= 71° 20'$	$70° 42\frac{1}{2}'$
$n : o = (120) : (111)$	$= 56° 35'$	$56° 3'$.

Spaltung ziemlich vollkommen nach $b = \{010\}$ und nach $a = (100)$".

Das Trimethylpiperazin-dinitrosamin, $C_7H_{14}\begin{matrix}N\,.\,NO\\N\,.\,NO'\end{matrix}$ scheidet sich beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Trimethylpiperazin mit Natriumnitrit, event. unter Zusatz von verdünnter Salzsäure zunächst in Form feiner Oeltröpfchen ab, welche indess beim Abkühlen der Flüssigkeit rasch in den starren, krystallinischen Zustand übergehen. In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht dagegen löst es sich in Alkohol, desgleichen in Aether, Benzol und Chloroform; aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in feinen Blättchen. Am schönsten scheidet es sich aus einer alkoholisch-wässrigen Lösung beim allmählichen Verdunsten aus; man erhält so schwach gelblich gefärbte, nahezu farblose Blätter von dendritischem Aussehen, welche bei 95°—96° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1455 Grm. lieferten 0,2390 Grm. CO_2 und 0,1005 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{14}N_2 . (NO)_2$:	Gefunden:
C	45,16	44,81 %
H	7,52	7,62 „ .

Durch Umwandlung einiger Gramm der Base in dieses Dinitrosamin und fractionirte Krystallisation desselben konnte die Einheitlichkeit des Produktes dargethan werden.

β-Trimethylpiperazin.

Wie bereits oben erwähnt wurde, bildet sich bei der Reduction von Trimethylpyrazin kein einheitliches Produkt, nicht ein einziges trimethylirtes Piperazin, sondern es gelingt, mit Hülfe von absolutem Alkohol das Reductionsprodukt in Form seines salzsauren Salzes zu zerlegen in einen unlöslichen Antheil, die vorstehend beschriebene α-Base und in einen alkohollöslichen Antheil. Die Zerlegung des letzteren mit Alkali liefert ein zweites Trimethylpiperazin, welches zum Unterschied von jenem als β-Base bezeichnet werden soll. In quantitativer Hinsicht bildet die α-Base bei weitem das Hauptprodukt, die β-Base tritt nur untergeordnet auf.

Beim Zerlegen des alkohollöslichen Chlorhydrates mittelst Aetzkali scheidet sich die Base in flüssiger Form aus. Sie wird zweckmässig mit Chloroform aufgenommen, diese Lösung mit Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Bei der Destillation über metallischem Natrium siedet die Base bei 174°—175° (Faden ganz im Dampf; 763 Mm. B.) Sie bildet ein farbloses, völlig wasserklares Oel, mit dem charakteristischen Geruch der Piperazine.

0,1417 Grm. lieferten 0,3416 Grm. CO_2 und 0,1638 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	65,62	65,71 %
H	12,50	12,84 „ .

Dieses isomere Trimethylpiperazin konnte nicht in festem Zustande erhalten werden; auch beim Abkühlen mit Eis bleibt es flüssig, während die α-Base rasch, namentlich beim Abkühlen fest wird, zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. In Wasser löst sich auch dieses Piperazin leicht zu einer

stark salkalischen Flüssigkeit; an der Luft nimmt es begierig Kohlensäure auf.

Aehnlich der freien Base wohnt auch den Derivaten nur eine geringe Krystallisationstendenz inne.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol wie auch in Wasser. Beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung hinterbleibt ein farbloser, durchsichtiger Syrup, der auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht zur Krystallisation gelangt. Erst bei wiederholtem Reiben mit einem scharfen Glasstabe erstarrt das syrupöse Produkt zu einer harten, farblosen Krystallmasse, welche an der Luft rasch Wasser anzieht und zerfliesst.

Dagegen krystallisirt das

Platinsalz, $C_7H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$, sehr schön, in lebhaft glänzenden, vierseitigen Täfelchen oder Prismen, welchen eine weit lichtere Farbe eigen ist, als den Krystallen des gleichnamigen Salzes der α-Base. Gleich letzterem enthält es 2 Mol. Krystallwasser.

0,2097 Grm. verloren beim Trocknen bei 115°—120° 0,0132 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,0711 Grm. Pt.

Berechnet für $C_7H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4+2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,28	6,29 %
Pt	33,92	33,91 „ .

Das Pikrat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus, eine Eigenschaft, die es mit anderen Piperazinpikraten gemeinsam hat. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen bleibt es völlig unverändert bis etwa 220°, färbt sich von da ab dunkel und schmilzt bei 246° unter Gasentwicklung und und Zersetzung.

Das Dinitrosamin scheidet sich stets ölig ab, ohne Neigung zur Krystallisation und

die Dibenzoylverbindung, auf die gewöhnliche Weise mit Benzoylchlorid und Kali dargestellt, bildet eine halbfeste Masse, welche aus Alkohol stets ölig sich abscheidet.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass keinerlei Beobachtungen gemacht wurden, welche auf das Vorhandensein einer weiteren isomeren Base schliessen liessen.

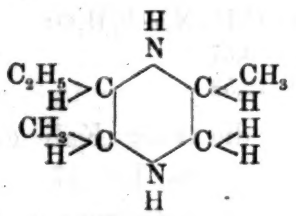
III. Die stereoïsomeren Dimethyläthylpiperazine;

von

C. Stoehr und W. Detert.

Das Dimethyläthylpyrazin bildet sich als zweites Produkt, jedoch in untergeordneter Menge bei der Darstellung von Dimethylpyrazin durch Destillation von Glycerin mit Ammoniaksalzen. Es wird durch fractionirte Destillation isolirt und mit Hülfe seines Quecksilbersalzes in reinem Zustande gewonnen. Ueber die Base, sowie über ihre Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung wurden bereits früher kurze Mittheilungen[1]) gemacht. Bei einer erneuten Darstellung in grösserer Menge fanden wir den Siedepunkt des Dimethyläthylpyrazins 2° höher als früher, nämlich bei 180°—181°, das spec. Gew. = 0,9869 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Die wasserklare Base konnte nicht in festen Zustand gebracht werden.

Bei der Reduction geht dieses 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin über in das Dimethyläthylpiperazin, $C_8H_{18}N_2$,



Die Reduction wurde in derselben Weise ausgeführt wie beim Trimethylpyrazin; auch die Verarbeitung der Reductionsprodukte geschah in der gleichen Weise. Das über Schwefelsäure im Exsiccator völlig von Wasser befreite Chlorhydrat des Reductionsproduktes konnte durch absoluten Alkohol in zwei Antheile zerlegt werden, von denen der eine in absolutem Alkohol schwer, der andere leicht löslich sich erwies. Diese beiden Chlorhydrate unterscheiden sich ferner dadurch, dass das in Alkohol unlösliche, resp. schwer lösliche Salz beim Stehen an der Luft unverändert bleibt, während das alkohollösliche Salz hygroskopisch ist, Wasser anzieht und zerfliesst. Aus diesen beiden Chlorhydraten wurden durch Kali zwei Basen von gleicher Zusammensetzung erhalten, welche sich

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 472 u. 519.

vielfach charakteristisch unterscheiden und als α-, resp. β-Base bezeichnet werden mögen.

α-Dimethyläthylpiperazin.

Beim Zerlegen des schwer löslichen Chlorhydrates in wässriger Lösung mittelst Kali scheidet sich die freie Base als farbloses oder schwach gelblich gefärbtes, an der Luft rauchendes Oel ab. Man nimmt in Chloroform auf, entwässert die Lösung mittelst Stangenkali, destillirt das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab und fractionirt den Rückstand. Dieser siedete bei 174° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; 766 Mm. Barom.). Das Destillat bildet ein wasserklares Oel mit dem specifischen Geruch der Piperazine; beim Stehen bilden sich allmählich grosse, glänzende, wasserklare prismatische Krystalle. Diese Krystalle werden beim Erhitzen, resp. im Exsiccator trübe und undurchsichtig, enthalten also wohl Krystallwasser, wie auch aus der Analyse hervorgeht.

0,1577 Grm. lieferten 0,3703 Grm. CO_2 und 0,1844 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{18}N_2 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
C	63,57	63,98 %
H	12,58	12,93 „.

Demnach würde die über Kali getrocknete Base noch 6 % Wasser enthalten, das bei 174° siedende Produkt ein Hydrat von der Zusammensetzung $C_8H_{18}N_2 + {}^1/_2H_2O$ sein. Um diese letzten Mengen von Wasser zu entfernen, wurde die Base zweimal über metall. Natrium destillirt. Bei der zweiten Destillation siedete sie bei 176° (Faden ganz im Dampf), der Siedepunkt war also um 2° gestiegen. Wie die Analysen zeigten, war aber auch jetzt das Wasser noch nicht vollkommen entfernt. Beim Abkühlen mit Eis erstarrte das Destillationsprodukt vollkommen und rasch zu einer farblosen Krystallmasse.

0,1748 Grm., über Na destillirt, lieferten 0,4265 Grm. CO_2 und 0,2097 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	67,60	66,54 %
H	12,67	13,32 „.

Das α-Dimethyläthylpiperazin ist eine stark basische Substanz, welche sich in Wasser sehr leicht und mit stark

alkalischer Reaction löst. Auch in Alkohol und Chloroform löst sie sich leicht, nicht ganz so leicht in Aether. An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an, sowohl für sich wie in wässriger Lösung. Ihre Flüchtigkeit wurde bereits früher erwähnt.

In seinen Salzen tritt das Dimethyläthylpiperazin stets als zweisäurige Base auf.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{18}N_2 . 2HCl$,
das Platinsalz, $C_8H_{18}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$,
das Pikrat, $C_8H_{18}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$
und das Dinitrosamin, $C_8H_{16}N_2(NO)_2$, Schmelzp. 92°, finden sich bereits früher beschrieben.

Die Dibenzoylverbindung, $C_8H_{16}N_2(CO . C_6H_5)_2$, in der üblichen Weise mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Man krystallisirt sie vortheilhaft aus Alkohol, dem man etwas Wasser zufügt. Aus dieser wässrig-alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in glänzenden, farblosen, wasserfreien Täfelchen ab, die oft conglomeratartig verwachsen sind. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie bei 160° weich zu werden und schmilzt glatt und ohne jede Zersetzung bei 169° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

0,1314 Grm., bei 110° getrocknet, lieferten 0,3619 Grm. CO_2 und 0,0930 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2(CO.C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	75,43	75,12 %
H	7,43	7,86 „ .

β-Dimethyläthylpiperazin.

Beim Zerlegen des alkohollöslichen Chlorhydrates erhält man die isomere β-Base als ölige Abscheidung. Das basische Oel wurde mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung mit Stangenkali während 24 Stunden getrocknet, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das Destillat wurde mit metallischem Natrium einige Zeit in der Kälte, dann in der Wärme digerirt und schliesslich destillirt. Die Base siedete bei 185°—186°, etwa 10° höher als die isomere α-Base und höher als das zugehörige Pyrazin, dessen

Siedepunkt ähnlich wie beim Trimethylpyrazin ziemlich in der Mitte gelegen ist zwischen den Siedepunkten der beiden isomeren Reductionsprodukte. Trotz der Destillation über metallischem Natrium war auch diese Base nicht völlig wasserfrei, wie die Analysen zeigten.

1. 0,1671 Grm. lieferten 0,4061 Grm. CO_2 und 0,1893 Grm. H_2O.
2. 0,1503 Grm. lieferten 0,3663 Grm. CO_2 und 0,1763 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{18}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,60	66,28	66,46 %
H	12,67	12,58	13,03 „ .

Das β-Dimethyläthylpiperazin bildet ein farbloses, wasserklares Oel mit dem specifischen Geruch der Piperazine. Zum Unterschiede von der α-Base konnte dasselbe auch beim Abkühlen auf 0° nicht in den krystallinischen Zustand gebracht werden. An der Luft zieht es lebhaft Kohlensäure an und verhält sich gegen Lösungsmittel der α-Base ähnlich; seine wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung als farblose, syrupöse Masse, welche beim Stehen im Exsiccator erst nach längerer Zeit Anfänge von Krystallisation zeigt. Wiederholtes Umrühren mit einem scharfen Glasstabe beschleunigt die Krystallisation sehr; das Ganze erstarrt dann bald zu einer farblosen, harten Krystallmasse. An der Luft zieht das Chlorhydrat begierig Wasser an und zerfliesst. Aus diesem Grunde wurde es in Form seines Platinsalzes zur Analyse gebracht.

Das Platinsalz, $C_8H_{18}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$, unterscheidet sich schon in seinem ganzen Aeusseren von dem Platinsalze der α-Base. Es ist in Wasser weit schwerer löslich als jenes und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in lebhaft glänzenden Blättchen oder in vier- resp. sechsseitigen, sehr regelmässig ausgebildeten, gelben Täfelchen ab, denen eine weit hellere Farbe eigen ist als dem gleichnamigen Salz der α-Base. Von jenem unterscheidet es sich auch dadurch charakteristisch, dass es nur 2 Mol. Krystallwasser enthält, welche es bei höherer Temperatur leicht abgiebt, beim Liegen an der Luft aber rasch, schon nach wenigen Stunden wieder aufnimmt.

0,2671 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 120°—125° 0,0167 Grm. Nach 6 Stunden war dieser Verlust an der Luft wieder ergänzt.

	Berechnet für $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,12	6,25 %.

0,1671 Grm., bei 125° getrocknet, hinterliessen 0,0592 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	35,28	35,42 %.

Das Pikrat, $C_8H_{18}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist gleich dem Pikrat der α-Base, resp. gleich allen Piperazinpikraten in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung der Base oder ihres Chlorhydrates mit einer heissen, wässrigen Lösung von Pikrinsäure, so beginnt in der noch heissen Flüssigkeit sehr rasch die Abscheidung des Pikrates in glänzenden, kleinen Krystallen. Das einmal abgeschiedene Salz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Im Kapillarrohr erhitzt, bleibt es bis ca. 230° ziemlich unverändert, färbt sich von da ab dunkler und schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung bei 250°. Das Salz scheint $^1/_2$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches es beim Erhitzen auf 110°—120° verliert und an der Luft nicht wieder aufnimmt.

1. 0,1679 Grm., lufttrocken, verloren in 2 Stunden bei 120° 0,0026 Grm.

2. 0,6984 Grm., lufttrocken, verloren in 1 Stunde bei 110°—120° 0,0109 Grm.

	Berechnet für $C_8H_{18}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]+^1/_2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	1,48	1,55	1,56 %.

1. 0,1149 Grm., getrocknet bei 120°, lieferten 0,1658 Grm. CO_2 und 0,0423 Grm. H_2O.

2. 0,1100 Grm., getrocknet bei 120°, lieferten 0,1595 Grm. CO_2 und 0,0484 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{18}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:	Gefunden: 1.	2.
C	40,00	39,35	39,54 %
H	4,00	4,18	4,88 „.

Dieses Pikrat unterscheidet sich also durch seinen Wassergehalt, sowie durch seinen Schmelzpunkt ganz charakteristisch von dem gleichnamigen Salz der α-Base.

Das Dinitrosamin wurde in öliger Form erhalten, desgleichen die Dibenzoylverbindung; letztere hinterbleibt beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung als farbloser, durchsichtiger Syrup.

IV. Die stereoisomeren Tetramethylpiperazine;

von

C. Stoehr und P. Brandes.

Das tetramethylirte Pyrazin wurde von uns als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Trimethylpyrazin durch Erhitzen von Dimethylpyrazinbrommethylat.[1]) Seine Reduction zum Tetramethylpiperazin ist zwar schon von Wolff[2]) ausgeführt worden, doch stehen unsere Beobachtungen mit dessen Befunden keineswegs so gut im Einklang, dass diese Mittheilung überflüssig erscheinen könnte.

Die Reduction wurde mittelst Natrium und absolutem Alkohol in der öfters erörterten Weise ausgeführt, das Reductionsprodukt nach der Destillation in das Chlorhydrat übergeführt und dieses in wasserfreiem Zustande mit absolutem Alkohol behandelt behufs Trennung der stereoisomeren Piperazine, eine Methode, welche auch hier sich aufs beste bewährte. Ein Unterschied wurde beim Tetramethylpiperazin nur in sofern beobachtet, als die beiden durch ihre verschiedene Löslichkeit in absolutem Alkohol ausgezeichneten Chlorhydrate in nahezu gleichen Mengen auftreten und auch das zweite Chlorhydrat in reinem Zustande ziemlich schwer sich in absolutem Alkohol löst, ganz ähnlich dem Chlorhydrate von β-Dimethylpiperazin.

α-Tetramethylpiperazin.

Dieses Isomere wurde aus dem in absolutem Alkohol nur sehr wenig löslichen Chlorhydrate gewonnen durch Zerlegen desselben mit Kali. Die α-Base scheidet sich sofort in festem Zustande ab, in farblosen, feinen Nadeln, welche leicht von Chloroform aufgenommen werden. Nach dem Trocknen mit Stangenkali und Abdestilliren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade siedete der Rückstand bei 176°—177° (Faden

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 501.

[2]) Ber. 26, 724.

ganz im Dampf; 762 Mm. B). Das Destillat wurde mit Natrium digerirt und über dem Metall destillirt. Die Base siedete nunmehr völlig constant bei 177° (Faden ganz im Dampf; 762 Mm. B).

Das Destillat erstarrte zu farblosen, langen, spiessigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 37° gefunden durch Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Substanz. Wolff gibt den Schmelzpunkt zu 46°, den Siedepunkt zu 171° an. Im Geruch, in der Löslichkeit etc. gleicht die Base vollkommen den vorstehend beschriebenen Piperazinen.

Das Chlorhydrat löst sich äusserst schwer in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten an der Luft glänzende, tafelförmige Kryställchen, meist 4seitige Rhomben, welche im Exsiccator über Schwefelsäure verwittern, also Wasser enthalten. Im Capillarröhrchen kann das Salz bis gegen 300° erhitzt werden, ohne nennenswerthe Zersetzung zu erleiden. Beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensglase über der freien Flamme sublimirt es völlig unzersetzt.

Das Dinitrosamin, $C_8H_{16}N_2(NO)_2$, scheidet sich stets sofort krystallinisch ab, in farblosen oder nahezu farblosen Nädelchen, die auch beim Erhitzen mit Wasser nicht unter Wasser schmelzen (Unterschied von der β-Base).

Es löst sich schwer in Wasser, auch schwer in Alkohol in der Kälte, dagegen leicht beim Erwärmen. Alkohol ist daher das beste Krystallisationsmittel. Aus seiner heissen alkoholischen Lösung scheidet sich das Dinitrosamin in verzweigten Nadeln oder nahezu farblosen Prismen ab. Es schmilzt bei 157° ohne jegliche Zersetzung zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Piperazindinitrosamin schmolz daneben bei 158°.

Die Dibenzoylverbindung, $C_8H_{16}N_2(CO.C_6H_5)_2$, ist in warmem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 242° unzersetzt schmelzen und beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarren. Auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant.

0,1877 Grm. lieferten 0,5180 Grm. CO_2 und 0,1288 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2(CO.C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	75,43	75,22 %
H	7,43	7,62 „ .

Das Pikrat ist auch in kochendem Wasser sehr wenig löslich.

Das Quecksilbersalz bildet schön ausgebildete glänzende Prismen, mässig schwer löslich in Wasser.

β-Tetramethylpiperazin.

Neben dem vorstehend beschriebenen α-Tetramethylpiperazin findet sich ein zweites tetramethylirtes Piperazin, die β-Base, in annähernd gleicher Menge. Ihr salzsaures Salz ist in absolutem Alkohol bedeutend leichter löslich als jenes der isomeren Base. Beim Zerlegen des mehrfach umkrystallisirten Chlorhydrates mit Kali scheidet sich die Base in öliger Form ab. Sie wurde mit Chloroform aufgenommen, in diesem Lösungsmittel mit Stangenkali getrocknet, das Cloroform abdestillirt und der Rückstand fractionirt; er destillirte zwischen 180°—182°. Das Destillat wurde mit Natrium digerirt und über dem Metall destillirt. Das β-Tetramethylpiperazin siedete nun glatt bei 181° (Faden ganz im Dampf; 764 Mm. B.). Es bildet ein farbloses, wasserklares Oel, welches weder beim Stehen, noch durch Abkühlen mit Eis in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Die Base löst sich sehr leicht und unter Erwärmung in Wasser, zieht an der Luft Kohlensäure an und besitzt den specifischen Geruch der Piperazine.

Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln, ist in absolutem Alkohol zwar weit löslicher als das Salz der α-Base, immerhin aber verhältnismässig schwer löslich, ähnlich dem Chlorhydrat von β-Dimethylpiperazin. In Wasser löst es sich spielend leicht ohne hygroskopisch zu sein.

Das Dinitrosamin, $C_8H_{16}N_2(NO)_2$, ist dadurch charakterisirt, dass es sich gewöhnlich ölig abscheidet, beim Abkühlen unter Wasser fest, krystallinisch wird, beim Erhitzen aber wieder unter Wasser schmilzt und schwer damit in Lösung geht. In Alkohol löst es sich sehr leicht und scheidet sich

aus der concentrirten Lösung in kleinen, glänzenden Kryställchen aus. Aus wässrig-alkoholischer Lösung krystallisirt es in nahezu farblosen Nädelchen, welche auf dem Wasserbade weich werden ohne zu schmelzen, theilweise sublimiren und im Capillarröhrchen erhitzt ohne jede Zersetzung bei 101° schmelzen.

0,1656 Grm. lieferten 0,2914 Grm. CO_2 und 0,1226 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2(NO)_2$:	Gefunden:
C	48,00	48,01 %
H	8,00	8,21 „.

Die Dibenzoylverbindung, $C_8H_{16}N_2(CO.C_6H_5)_2$, ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol leichter löslich als die entsprechende α-Verbindung und krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen, die bei 175° zu einem farblosen Oel schmelzen, das beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich als die gleichnamige Verbindung der α-Base und krystallisirt in feinen Nadeln.

In den Mutterlaugen des Chlorhydrates dieser β-Base konnte nun ein drittes Isomere enthalten sein. Beim Verdampfen hinterliessen sie ca. 2 Grm. trocknes salzsaures Salz. Dieses wurde mit Kali zerlegt, die ölig abgeschiedene Base in Chloroform aufgenommen, diese Lösung mit Stangenkali getrocknet, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Derselbe zeigte keinen einheitlichen Siedepunkt; zwischen 175°—182° destillirte ein farbloses Oel mit dem charakteristischen Geruch der Piperazine. Demnach hat man es hier wohl mit einem Gemisch zu thun, wahrscheinlich mit der α- und β-Base. Die eine Hälfte dieser Base wurde in das Nitrosamin, die andere in die Benzoylverbindung übergeführt. Durch fractionirte Krystallisation derselben konnten nur die entsprechenden Verbindungen der β-Base mit den für dieselben oben angegebenen Schmelzpunkten erhalten werden. Im Wesentlichen lag also dieses zweite Isomere vor. Thatsachen, welche nur durch das Vorhandensein einer dritten isomeren Base erklärt werden könnten, wurden nicht beobachtet.

42. C. Stoehr: Ueber cyklische Aether mehrwerthiger Alkohole.

I. Ueber Glycerinäther.

Aether zwei- oder mehrwerthiger Alkohole, an deren Bildung sämmtliche Hydroxylgruppen zweier Moleküle eines solchen Alkohols unter Wasserabgabe sich betheiligt haben, sind bis jetzt so gut wie unbekannt mit einziger Ausnahme des Diäthylenoxyds, des noch wenig gekannten Glycoläthers. Die Anhydridbildung findet bei solchen mehrwerthigen Alkoholen gewöhnlich intramolekular statt oder sie ist nur eine partielle, wie bei den Polyglycolen.

Nun wird in der Litteratur seit einigen Decennien schon eine Substanz erwähnt und als Glycerinäther beschrieben, deren Bildung aus Glycerin unter mannigfachen Umständen beobachtet wurde, im Allgemeinen bei der Einwirkung von Wasser entziehenden Mitteln. Die erste Notiz stammt aus dem Jahre 1854. Berthelot und Luca[1]) erhielten aus Glycerin und Jodwasserstoff bei 100° ein Jodhydrin, welches beim Behandeln mit wässrigem Kali neben Glycerin eine ätherlösliche, ziemlich flüchtige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ lieferte. Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure beobachtete Tollens[2]) eine Substanz gleicher Zusammensetzung. Auch von Gegerfeldt[3]) und Silva[4]) isolirten aus den Rückständen von der Darstellung des Allylalkohols aus Glycerin den nämlichen Körper, und Linnemann und von Zotta[5]) gewannen ihn aus Glycerin durch Destillation mit Chlorcalcium, Tollens und Loë[6]) aus Glycerin durch Destillation mit wenig (2%) Salmiak.

Dieses Anhydrid $C_6H_{10}O_3$ wird ziemlich übereinstimmend als eine farblose, dickliche, in Wasser lösliche, beim Erhitzen nach Krauseminze riechende Flüssigkeit vom Siedep. 170°—172°

---

[1]) Compt. rend. **39**, 748; Ann. chim. phys. [3] **43**, 279; Ann. Chem. **92**, 311.

[2]) Zeitschr. f. Chem. **1871**, 529.

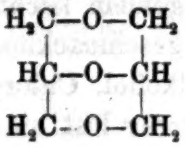
[3]) Ber. **4**, 919.

[4]) Compt. rend. **93**, 418; Ber. **14**, 2270 R.; Jahresber. **1881**, 511.

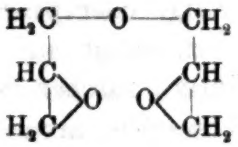
[5]) Ann. Chem. Suppl. **8**, 254; v. Zotta, Ann. Chem. **174**, 87.

[6]) Ber. **14**, 1947.

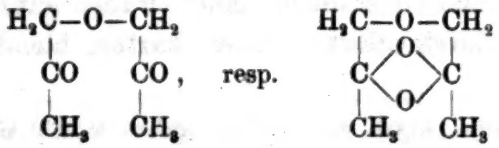
beschrieben. Als Glycerinäther wurde die Substanz zuerst von Linnemann aufgefasst, eine Ansicht, welcher auch Silva sich anschliesst, indem er die Constitutionsformel



für die wahrscheinlichste erachtet, während von Gegerfeldt eher den Glycidäther



in ihr vermuthet und Tollens den Aether des Acetols:



Ohne hier weiter die Frage nach der Constitution dieses Glycerinanhydrids erörtern zu wollen, möge nur auf sein Verhalten gegen Wasser, gegen verdünnte Säuren, gegen Brom etc. hingewiesen werden, ein Verhalten, welches nicht zu Gunsten der von Linnemann gemachten Annahme spricht. Von einem Körper, welcher alle Sauerstoffatome in ätherartiger Form gebunden enthält, darf man auch annehmen, dass er ähnlich den Aethern einwerthiger Alkohole ziemlich indifferent, sehr beständig, wenig reactionsfähig sein wird.

Eine Substanz von solchen Eigenschaften und der gleichen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ habe ich nun aus Glycerin erhalten. Zuerst beobachtete ich ihre Entstehung bei der Darstellung von Pyridinbasen aus Glycerin und Ammoniumphosphat. Sie findet sich in diesem Falle in den höher siedenden Antheilen und scheidet sich aus den oberhalb 190° siedenden Fractionen krystallinisch aus, oft in solcher Menge, dass bei der Destillation das Kühlrohr verstopft wird. Nachdem ihre Eigenschaften ermittelt waren, konnte sie auch aus Glycerin durch Destillation mit Phosphorsäure gewonnen werden. Das auftretende Acroleïn ist hierbei freilich eine lästige Beigabe; ihre

sonst schwierige Isolirung gelingt indess leicht mit Hilfe von Quecksilberchlorid.

Der Körper ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähigkeit. Er löst sich ungemein leicht in Wasser; seine wässrige Lösung ist nahezu geschmacklos, völlig geruchlos und reagirt neutral. Auch Alkohol, Chloroform und Benzol lösen die Substanz leicht; schwerer löst sie sich in Schwefelkohlenstoff und in Aether. Das beste Krystallisationsmittel ist Aether. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich farblose, lebhaft glänzende, tafelförmige oder prismatische Krystalle ab. In trocknem Zustande verflüchtigt sich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen; dabei ist ihr nur ein äusserst schwacher, aromatischer Geruch eigen. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 124°—125° und siedet völlig unzersetzt und constant bei 209° (Faden ganz im Dampf). Das Destillat erstarrt sofort zu einer harten, blendend weissen Krystallmasse.

1. 0,1443 Grm., kryst. aus Aether, gaben 0,2930 Grm. CO_2 und 0,1073 Grm. H_2O.

2. 0,2096 Grm., kryst. aus Aether, gaben 0,4253 Grm. CO_2 und 0,1540 Grm. H_2O.

3. 0,1461 Grm., destillirt, gaben 0,2968 Grm. CO_2 u. 0,1083 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	55,38	55,37	55,33	55,37 %
H	7,69	8,24	8,15	8,21 „.

Zur Ermittelung der Molekulargrösse wurde die Dampfdichte bestimmt nach dem Luftverdrängungsverfahren und zwar liess sich mit Vortheil diejenige Modification von V. Meyer und Demuth[1]) anwenden, welche es gestattet, die Dampfdichte auch unterhalb der Siedetemperatur eines Körpers zu bestimmen. Die Substanz kam in Stäbchenform zur Anwendung; als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol.

	Substanzmenge:	Volumen:	Barometer:	Temp.:
1.	0,0479	9 Ccm.	764,5 Mm.	23°
2.	0,0511	9,2 „	763,5 „	25°
3.	0,0520	9,3 „	757 „	21,5°
4.	0,0584	11 „	757,5 „	22,5°.

[1]) Ber. 23, 311.

Berechnet:	Beobachtet:			
	1.	2.	3.	4.
130	133	138	138	132

Zur Controlle wurde auch die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode zur Ausführung gebracht.

Lösungsmittel: Benzol; Menge: 19,67 Grm.

	Angewandte Substanz	Proc.-Gehalt der Lösung	Erstarrungspunkt des Benzols	Erstarrungspunkt der Lösung	Beobachtete Depression
1	0,2352	1,19	5,97	5,50	0,47
2	0,5082	2,58	5,97	4,98	0,99
3	1,0147	5,15	5,97	4,03	1,94

Berechnet:	Beobachtet:		
	1.	2.	3.
130	126	128	130.

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn Dr. A. Fock-Berlin. Nach ihrem Ergebniss muss angenommen werden, dass die Substanz dimorph ist; die tafelförmigen Krystalle gehören dem monoklinen, die prismatischen Krystalle dem triklinen Systeme an.

„ 1. Tafelförmige Krystalle.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0{,}772 : 1 : ?$$
$$\beta = 58^\circ\ 39'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}\, o\, P$, $b = \{010\}\infty \breve{P}\infty$.

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach einer Fläche von $m = \{110\}$ oder $c = \{001\}$, theils auch wohl kurz prismatisch nach der Vertikalaxe. Das Pinakoïd $b = \{010\}$ tritt nur untergeordnet auf.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 66^\circ\ 46'$$
$$m : c = (110) : (001) = 64^\circ\ 15'.$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Fläche $c = \{001\}$ treten beide Axen geneigt aus.

2. Prismatische Krystalle.

Krystallsystem: triklin.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty \breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty \breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $n = \{120\}\infty \breve{P}\,2$ und $c = \{001\}\, o\, P$.

Die farblosen Krystalle sind langprismatisch nach der Vertikalaxe und von recht unvollkommener Ausbildung, so dass die Messungsresultate

mit einem Fehler bis zu 1° behaftet sein können. Die Endflächen waren nicht messbar.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	$= 68° 36'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$= 49° 51'$	—
$m : n = (110) : (120)$	$= 27° 16'$	$27° 25'$.

Spaltbarkeit deutlich nach $c = \{001\}$.
Durch $c = \{001\}$ tritt eine optische Axe geneigt aus.

Erwiesen ist im Vorstehenden die Zusammensetzung des Körpers nach der empirischen Formel $C_6H_{10}O_3$. Aus seiner Entstehung geht unzweifelhaft hervor, dass er aus 2 Mol. Glycerin gebildet wird unter Austritt von 3 Mol. Wasser, also nach der Gleichung:

$$2C_3H_8O_3 - 3H_2O = C_6H_{10}O_3.$$

Es erscheint daher zweifellos, dass er zwei 3gliedrige Kohlenstoffketten enthält, für deren Zusammenhalt der Sauerstoff die vermittelnde Rolle spielt. Diese kann aber eine sehr verschiedene sein, so vielgestaltig als die Möglichkeit eines dreimaligen Wasseraustritts aus zwei Molekülen Glycerin. Die Aufklärung der Constitution dieses Anhydrids wird also im Wesentlichen abhängig sein von der Ermittelung derjenigen Functionen, welche dem Sauerstoff im Moleküle zufallen. Es entsteht die Frage, ob der Körper noch Hydroxylgruppen enthält oder vielleicht Karbonylgruppen, ob sein Sauerstoff alkylenoxydartig oder in ätherartiger Form gebunden ist. Die bis jetzt ermittelten Thatsachen sprechen für das letztere, für ätherartig gebundenen Sauerstoff. Alle Versuche zum Nachweis einer OH-Gruppe oder einer CO-Gruppe ergaben negative Resultate. Gegen alkylenoxydartig gebundenen Sauerstoff spricht die grosse Beständigkeit des Körpers, der mit Wasser bis 200°, mit verdünnter Salzsäure bis 150°, mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden. Die gleiche Indifferenz zeigt er gegen Oxydationsmittel, sowie gegen Brom. Uebergiesst man ihn in feingepulvertem Zustande mit wasserfreiem Brom und erwärmt, so geht er ohne jegliche Bromwasserstoffentwicklung in Lösung; beim Abkühlen erstarrt dieselbe zu einer roth gefärbten Krystallmasse. Behandelt man diese mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte, so hinterbleiben

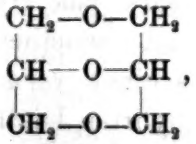
rothe Krystalle eines Additionsproduktes, welche an der Luft zerfliessen, im Exsiccator Brom abgeben, allmählich hellere Farbe annehmen und endlich die ursprüngliche Substanz in farblosem Zustande hinterlassen; schliesslich verflüchtigt sich auch diese nach und nach. Am schönsten erhält man das Bromadditionsprodukt, wenn man gleich die Substanz in Schwefelkohlenstoff löst und zu dieser Lösung Brom gibt; das Bromprodukt scheidet sich nun in schönen Krystallen aus, etwa von der Farbe der Chromsäure. Auch mit Quecksilberchlorid bildet sich ein Additionsprodukt nach Art der Aether. Diese

Quecksilberverbindung, $C_6H_{10}O_3 . HgCl_2$, scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten in wässriger Lösung sofort als farblose Krystallmasse ab. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, geht beim Erhitzen unverändert in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen aus dieser ihrer wässrigen Lösung in lebhaft glänzenden, dünnen Blättchen ab. Auch Alkohol löst die Verbindung beim Erwärmen auf und scheidet sie beim Erkalten in glänzenden, farblosen, blättrigen Krystallen wieder aus. Schmelzp. 223°.

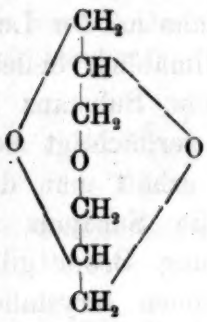
0,2418 Grm. gaben 0,1592 Grm. CO_2 und 0,0682 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_3.HgCl_2$:	Gefunden:
C	17,96	17,94 %
H	2,49	3,10 „ .

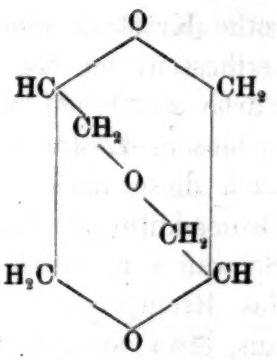
Die Untersuchung dieser interessanten Substanz ist zwar noch nicht abgeschlossen. Ihr ganzes chemisches wie physikalisches Verhalten, soweit es bis jetzt ermittelt ist, scheint mir jedoch die Annahme zu rechtfertigen, dass wir es hier mit dem — oder richtiger gesagt — mit einem wirklichen Glycerinäther zu thun haben. Die Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen des dreiwerthigen Alkohols Glycerin kann ja in verschiedenem Sinne verlaufen; sie kann zu einem Aether führen von der Formel



sie ist aber auch anders denkbar. In Betracht ziehen möchte ich namentlich noch eine Constitution, wie sie ausgedrückt wird durch die Formel



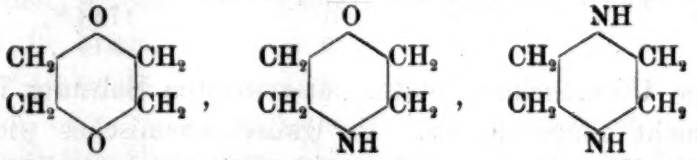
oder symmetr. geschrieben:



Die Fortsetzung dieser Untersuchung liefert hoffentlich weitere Momente zur Beurtheilung der Constitutionsfrage.

II. Ueber Derivate des cyklischen Glycoläthers.

Dem Glycerinäther entspricht als Aether eines zweiwerthigen Alkohols das Diäthylenoxyd, der cyklische Glycoläther. Hinsichtlich seiner Constitution kann dieses Diäthylenoxyd mit dem Diäthylenimid, dem Piperazin, in Parallele gestellt werden, kann betrachtet werden als Piperazin, in welchem an Stelle der beiden zweiwerthigen Imidgruppen der gleichwerthige Sauerstoff getreten ist; gewissermassen als Zwischenstufe wäre das Diäthylenoxydimid, das Oxazin (Morpholin), anzusehen:



Während das Diäthylenoxyd auch in der monomolekularen Form besteht als Aethylenoxyd, ist die Existenz des Aethylenimids noch fraglich, gleich der des Aethylensulfids, dessen bimolekulare Verbindung $C_4H_8S_2$ hinsichtlich ihrer Constitution obiger Reihe von Verbindungen als vierte sich angliedern lässt.

Ausser dem Diäthylenoxyd selbst kennt man auch einige Derivate desselben; so wird das Hydrobenzoïnanhydrid[1]) als das tetraphenylirte Derivat desselben betrachtet und in dem sog. Bis-Methylbenzoylcarbinol vermuthet E. Fischer[2]) ein Derivat des zweifach phenylirten Diäthylenoxydes. In weiterem Sinne lassen sich auch altbekannte Verbindungen, wie das

[1]) Breuer u. Zincke, Ann. Chem. 198, 158; Auwers, Ber. 24, 1781.
[2]) Ber. 28, 1161.

Glycolid, das isomere Diglycolsäureanhydrid, das Lactid als Derivate dieses Glycoläthers auffassen. Ferner scheint der aus Glycol und Glyoxal unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff sich bildende Körper[1]) $C_6H_{10}O_4$, glänzende, auf dem Wasserbade sublimirende Krystalle vom Schmelzp. 134°—135°, zum Diäthylenoxid in ähnlicher Beziehung zu stehen, wie das Naphtalin zum Benzol.

Ich habe nun aus Glycerin eine Substanz erhalten, welche gleichfalls als ein Derivat dieses Glycoläthers betrachtet werden muss, eine Substanz, welche hinsichtlich ihrer Bildungsweise wie mancher ihrer Eigenschaften mit dem Glycerinäther nahe Verwandschaft zeigt. Ich begegnete derselben zuerst als einem Nebenprodukte bei der Darstellung der Pyrazine aus Glycerin durch Destillation mit Ammoniumphosphat und Salmiak. Sie entsteht also in ähnlicher Weise wie der Glycerinäther, welchem sie auch hinsichtlich ihrer empirischen Formel nahe steht; sie hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2Cl_2$, enthält also zwei Chloratome an Stelle eines Sauerstoffatoms im Glycerinäther. Vor letzterem zeichnet sie sich durch Reactionsfähigkeit aus, eine Eigenschaft, welche auf der Beweglichkeit ihrer beiden Chloratome beruht. Dieser chlorhaltige Aether kann auch aus Glycerin durch Destillation im Salzsäurestrom gewonnen werden und ist offenbar identisch mit einem von Fauconnier und Sanson[2]) vor etwa einem Dezennium flüchtig erwähnten Körper von der Zusammensetzung des Epichlorhydrins. Mit dem polymeren Epichlorhydrin von Paternò und Oliveri,[3]) einem dickflüssigen Oel von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(C_3H_5OCl)_4$ hat die vorliegende Substanz nichts gemein.

Sie wurde, wie gesagt, zuerst in den hochsiedenden Fractionen der Pyrazinbasen aus Glycerin aufgefunden und scheidet sich beim Auflösen derselben in Salzsäure krystallinisch ab, da sie in Wasser, namentlich in der Kälte, wenig löslich ist. Auch in kaltem Alkohol löst sie sich schwer, reichlich jedoch beim Erhitzen, so dass Alkohol ein vortreffliches Krystallisationsmittel abgibt. Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig lösen mehr oder minder leicht. Gleich dem Glycerinäther ist auch

[1]) L. Donciu, Monatsh. **16**, (1895), 1—16.
[2]) Bull. soc. chim. **48**, (1887), 236—238.
[3]) Ber. **27**, 400 R.; Ber. **28**, 116 R.

dieser Körper durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; aus allen Lösungsmitteln scheiden sich prachtvolle Krystalle ab, meist lange, glasglänzende Prismen. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wie auch für sich an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur; auf dem Wasserbade sublimirt er mit Leichtigkeit und mit einem eigenthümlichen Geruch, welcher am ehesten vielleicht als terpenartig bezeichnet werden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur macht sich ein Geruch kaum bemerkbar. Schmelzp. 112°—113°, Siedep. 232°—233°, corrigirter Siedepunkt etwa 7° höher; beim Destilliren findet keine merkliche Zersetzung statt.

1. 0,1500 Grm. gaben 0,2137 Grm. CO_2 und 0,0779 Grm. H_2O.
2. 0,2409 Grm. gaben 0,3427 Grm. CO_2 und 0,1181 Grm. H_2O.
3. 0,2573 Grm. lieferten beim Glühen mit Kalk 0,3983 Grm. AgCl, entsprechend 0,0983 Grm. Cl.
4. 0,2367 Grm. gaben nach Carius 0,3651 Grm. AgCl, entspr. 0,0901 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2Cl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	38,96	38,86	38,79 %	—	—
H	5,41	5,73	5,43 „	—	—
Cl	38,31	—	—	38,20	38,06 %.

Die Versuche zur Ermittelung der Molekulargrösse nach der kryoskopischen Methode ergaben folgende Resultate:

Lösungsmittel: Benzol; Menge: 16,81 Grm.

	Angewandte Substanz	Proc.-Gehalt der Lösung	Erstarrungspunkt des Benzols	Erstarrungspunkt der Lösung	Beobachtete Depression
1	0,3311	1,97	5,97	5,42	0,55
2	0,7186	4,27	5,97	4,80	1,17

Berechnet:	Beobachtet: 1.	2.
184,8	175,5	179.

Damit übereinstimmendes Resultat ergab die Dampfdichtebestimmung nach dem Gasverdrängungsverfahren, speciell nach der von V. Meyer und Demuth angegebenen Methode. Die Substanz kam in Stäbchenform zur Verwendung; als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol. Ohne Anwendung von Wasserstoff wurden ca. 35° unter dem Siedepunkt der Substanz folgende Resultate erhalten:

Substanzmenge:	Volumen:	Barometerstand:	Temp.:
0,0570 Grm.	8,2	760,5 Mm.	21°.

Berechnet:	Beobachtet:
184,8	171.

Mit Diphenyl als Heizmittel ergaben sich in Folge theilweiser Zersetzung der Substanz viel niedrigere Werthe; im Verdampfungsgefäss konnten reichliche Mengen von Salzsäure nachgewiesen werden.

Die krystallographische Untersuchung auch dieses Körpers verdanke ich Herrn Dr. A. Fock-Berlin.

$C_6H_{10}O_2Cl_2$.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0{,}90666 : 1 : 0{,}54644$.

$\beta = 61° 42'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$ und $o = \{\bar{1}11\} + P$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 10 Mm. lang und $1^1/_2$ Mm. dick. Von den angegebenen Formen herrschen $m = \{110\}$ und $c = \{001\}$ vor, während $a = \{100\}$ und $o = \{\bar{1}11\}$ nur an einzelnen Individuen in untergeordneter Ausdehnung auftreten.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 77° 12'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 61° 42'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 45° 5'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 68° 16'$	$68° 15'$
$m : o = (110) : (\bar{1}11)$	$= 78° 50'$	$78° 36^1/_2'$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}11)$	—	$56° 48'$.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch jede der Prismenflächen tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar um ca. 12° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Die empirische Formel $C_6H_{10}O_2Cl_2$ drückt also unzweifelhaft die Zusammensetzung der Substanz aus; sie ist ein Diepichlorhydrin, $(C_3H_{10}OCl)_2$. Ihre Bildung vermag folgende Gleichung zu veranschaulichen:

$$2C_3H_6O_2 + 2HCl = C_6H_{10}O_2Cl_2 + 4H_2O.$$

Für ihre Constitution ist damit freilich nicht viel gewonnen. Da sie aus Glycerin entsteht, enthält sie offenbar zwei dreigliedrige Kohlenstoffketten, für deren Vereinigung zu einem Molekül mit sechs Kohlenstoffatomen nur der Sauerstoff das bindende Glied abgeben kann. Dieser Sauerstoff ist nun sehr fest gebunden, während sich das Chlor leicht zum Austausch

gegen andere Atome oder Atomgruppen befähigt zeigt. So erhält man beim Erhitzen mit Jodkalium in wässriger, weit besser in alkoholischer Lösung die

Jodverbindung, $C_6H_{10}O_2J_2$.

Die Umsetzung vollzieht sich bei 150° ziemlich glatt, namentlich in alkoholischer Lösung. Das Jodid zeigt ähnliche physikalische Eigenschaften wie das Chlorid. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, desgleichen löst es sich in absolutem Alkohol auch beim Erhitzen nur sehr schwer, schwerer als die Chlorverbindung. Benzol und namentlich Chloroform lösen ziemlich leicht. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in farblosen, spröden Nadeln von mehreren Centimeter Länge, aus Chloroform in farblosen, glänzenden Blättern, oft in regelmässig sechsseitig begrenzten Tafeln, welche glatt und ohne Zersetzung bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Destillirt kann diese Jodverbindung jedoch nicht werden; es findet oberhalb 200° starke Zersetzung statt unter Abscheidung von Jod. Gleich der Chlorverbindung ist sie flüchtig, sublimirt auf dem Wasserbade, wenn auch nicht so leicht als jene.

0,1723 Grm. gaben nach Carius 0,2194 Grm. AgJ, entsprechend 0,1186 Grm. J.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2J_2$:	Gefunden:
J	69,02	68,83 %.

Sehr leicht gelingt namentlich auch der Austausch von Chlor gegen die Amidogruppe, die Umsetzung mit Ammoniak zu einer

Diamidoverbindung, $C_6H_{10}O_2\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$,

einer starken zweisäurigen, diprimären Base. Das Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak hat merkwürdigerweise ein wenig günstiges Resultat ergeben, dagegen verläuft die Umsetzung so gut wie quantitativ, wenn man das Chlorprodukt mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak einige Stunden auf 115°—120° erhitzt. Der Röhreninhalt bildet eine absolut wasserklare Flüssigkeit, die Krystalle des in Wasser schwer löslichen Chlorproduktes sind völlig verschwunden. Man entfernt nun das überschüssige Ammoniak durch direktes Eindunsten auf dem Wasserbade, versetzt dann zweckmässig mit Salzsäure und

verdampft ganz zur Trockne. Das hinterbleibende Chlorhydrat löst sich sehr leicht in wenig Wasser auf. Auf Zusatz von Alkali zu dieser wässerigen Lösung scheidet sich die gebildete Amidoverbindung als farblose, in Wasser leicht, in Kalilauge schwer lösliche Krystallmasse ab. Sie wird durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform aus den kaustischen Laugen isolirt, in dieser Lösung mittelst Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel abdestillirt, und der feste, krystallinische Rückstand fractionirt. Die Base siedet bei 255°—256° (uncorr.), jedoch nicht völlig unzersetzt, wie es den Anschein hat; es tritt der Geruch nach Ammoniak auf, wenn auch nicht gerade so stark, dass die Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unmöglich wäre. Das Destillat bildet ein völlig farbloses Oel, welches sehr rasch zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Diese Base löst sich sehr leicht, anscheinend unter Hydratbildung und mit stark alkalischer Reaction in Wasser. Die wässrige Lösung hinterlässt sie beim Eindunsten in glänzenden Täfelchen, welche beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade trüb werden, also wohl Krystallwasser abgeben. Auch in Alkohol löst sich die Base leicht; beim Verdunsten dieses Lösungsmittels erhält man sie besonders schön, in farblosen, glänzenden Tafeln, welche meist regelmässig 4- oder 6seitig begrenzt sind, auf dem Wasserbade gleichfalls verwittern, demnach wohl Krystallwasser enthalten. Benzol löst sie leicht, die Löslichkeit in Aether ist jedoch sehr gering. Ihre Löslichkeit in Chloroform ist jener in Alkohol etwa gleich; die Base hinterbleibt beim Verdunsten dieses Lösungsmittels in glasglänzenden Tafeln. Die wässrige Lösung der Base ist fast geschmacklos. Die freie Base ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos; beim Erhitzen sublimirt sie in glänzenden Blättchen und verbreitet dann einen nicht sehr starken, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch, der schwach an jenen der Chlorverbindung erinnert.

Analysirt wurde die frisch destillirte Base.

0,1438 Grm. gaben 0,1246 Grm. H_2O und 0,2585 Grm. CO_2.
0,1497 Grm. gaben 25 Ccm. N bei 762 Mm. Druck und 21°.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C	49,31	49,02 %
H	9,58	9,62 „
N	19,18	19,05 „.

Diese Amidoverbindung ist ein starkes, zweisäuriges Alkali, zieht an der Luft lebhaft Kohlensäure an und bildet eine Reihe schön krystallisirter Salze.

Das Chlorhydrat, $C_6H_{10}O_2\begin{cases}NH_2 . HCl\\NH_2 . HCl\end{cases}$, ist in Wasser sehr leicht löslich, jedoch nicht hygroskopisch; in absolutem Alkohol löst es sich dagegen nur sehr wenig. Es bildet farblose Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen ohne namhafte Zersetzung sublimirt werden können.

0,2169 Grm., bei 100°—110° getrocknet, gaben 0,2789 Grm. AgCl, entsprechend 0,0688 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2\begin{cases}NH_2 . HCl\\NH_2 . HCl\end{cases}$:		Gefunden:
Cl	32,35	31,79 %.

Ganz ähnliche Eigenschaften zeigt das Bromhydrat.

Das Platinsalz, $C_6H_{10}O_2\begin{cases}NH_2 . HCl\\NH_2 . HCl\end{cases}PtCl_4 + 2H_2O$, ist in Wasser mässig schwer löslich und scheidet sich aus nicht zu concentrirter Lösung beim Stehen allmählich in glänzenden Krystallen von prismatischem oder rhomboëdrischem Habitus ab.

0,1911 Grm. verloren bei 115°—120° 0,0107 Grm. und hinterliessen 0,0627 Grm. metall. Platin.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2\begin{cases}NH_2 . HCl\\NH_2 . HCl\end{cases}PtCl_4 + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,09	5,59 %
Pt	32,89	32,81 „ .

Die krystallographische Untersuchung verdanke ich Herrn Dr. A. Fock-Berlin, der mir Folgendes darüber mittheilt:

„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0{,}8863 : 1 : 0{,}456.$

$\beta = 74° 42'.$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\, o\,P$, $m = \{110\}\, \infty P$ und $o = \{\bar{1}11\} + P$

Die glänzenden Krystalle sind bis zu 2 Mm. gross und zeigen meist nur die Formen $c = \{001\}$ und $m = \{110\}$ und zwar in gleicher Ausdehnung, so dass sie ganz wie Rhomboëder erscheinen. Die Form $o = \{\bar{1}11\}$ wurde nur an zwei Individuen als sehr schmale Abstumpfung der Kanten beobachtet und die Messung der von ihr mit $c = \{001\}$ gebildeten Winkel ist auf etwa $\frac{1}{2}°$ unsicher.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 81^\circ\ 3'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 78^\circ\ 26'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$= 40^\circ\ 36'$	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$=$ —	$51^\circ\ 9'$.

Spaltbarkeit merklich nach $c = \{001\}$ und nach $m = \{110\}$.
Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene $\{010\}$.
Durch $c = \{001\}$ tritt eine optische Axe hart am Rande des Gesichtsfeldes im stumpfen Winkel β aus."

Bei concentrirteren Lösungen des Platinsalzes wurde auch die Abscheidung lichtgelber, vielfach conglomeratartig verwachsener Täfelchen beobachtet, welche anscheinend einem Salz mit 1 Mol. H_2O angehören.

0,1578 Grm., lufttrocken, hinterliessen 0,0538 Grm. Pt.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2\left\langle\begin{matrix}NH_2 . HCl\\NH_2 . HCl\end{matrix}\right\rangle PtCl_4 + H_2O$:		Gefunden:
Pt	33,76	33,69 %.

Das Quecksilbersalz, $C_6H_{10}O_2\left\langle\begin{matrix}NH_2 . HCl\\NH_2 . HCl\end{matrix}\right\rangle + 4\,HgCl_2$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen nur wenig löslich, scheidet sich daher aus seiner heissen, wässrigen Lösung beim Abkühlen aus und zwar in farblosen, fein verzweigten Nadeln, welche oft zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Im Capillarrohr erhitzt, bleibt die Substanz bis 250° ziemlich unverändert; von da ab beginnt ein Theil zu sublimiren, während der Rückstand sich allmählich dunkel färbt, bei 270° schon fast schwarz aussieht und bei 287°—288° unter Aufschäumen sich zersetzt.

0,3138 Grm. lieferten 0,0677 Grm. CO_2 und 0,0395 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2\left\langle\begin{matrix}NH_2 . HCl\\NH_2 . HCl\end{matrix}\right\rangle 4\,HgCl_2$:		Gefunden:
C	5,53	5,86 %
H	1,07	1,40 „ .

Das Pikrat, $C_6H_{10}O_2\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right\rangle . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung des Chlorhydrates mit einer gleichfalls heissen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich beim Abkühlen das

Pikrat rasch ab in lebhaft glänzenden, äusserst dünnen Blättchen, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Im trocknen Zustande zeigen diese einen eigenthümlichen, ins Grünliche spielenden Metallglanz und können bis 250° ohne Veränderung erhitzt werden. Von da ab tritt Dunkelfärbung ein, und bei 260°—261° schmilzt die fast schwarz gewordene Substanz unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung. Die einmal abgeschiedenen Krystalle sind in Wasser, desgleichen in Alkohol fast unlöslich.

Die Dibenzoylverbindung, $C_6H_{10}O_2\begin{matrix}NH-CO.C_6H_5\\NH-CO.C_6H_5\end{matrix}$, auf die gewöhnliche Weise nach Schotten-Baumann dargestellt, ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch in kaltem Alkohol schwer, leicht jedoch beim Erhitzen. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, glänzenden Täfelchen oder Blättchen aus, welche bei 229° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1422 Grm., lufttrockne Substanz, gaben 0,3535 Grm. CO_2 und 0,0837 Grm. H_2O.

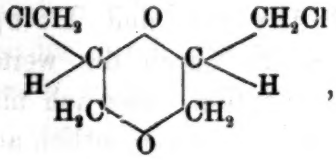
	Berechnet für $C_6H_{10}O_2(NH.CO.C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	67,79	67,79 %
H	6,21	6,54 „ .

Durch salpetrige Säure wird diese Diamidoverbindung in eine Dihydroxylverbindung übergeführt, welche vielleicht sich identisch erweist mit dem sog. Pyroglycid (Diglycid), $C_6H_{12}O_4$.

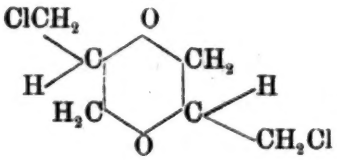
Das ganze Verhalten des Körpers $C_6H_{10}O_2Cl_2$, namentlich beim Erhitzen mit Jodkalium und mit Ammoniak, der leichte Austausch von Chlor gegen Jod, resp. die Amidgruppe in Gegenwart von Wasser und bei Temperaturen von 120°—150° zeigen einerseits die Beweglichkeit der Chloratome, sprechen andererseits aber auch für die grosse Beständigkeit des übrigen Theils des Moleküls. Gegen Brom verhält sich dieser chlorhaltige Aether ganz wie der Glycerinäther; er bildet ein rothes Additionsprodukt, welches leicht Dissociation erleidet, sein Brom wieder abgiebt unter Zurücklassung der unveränderten Substanz. Ebenso wenig als im Glycerinäther konnte eine OH-Gruppe oder eine CO-Gruppe mit den bekannten Mitteln nachgewiesen werden, so dass nur noch die Annahme einer

ätherartigen Bindung für den Sauerstoff übrig bleibt, wie sie eine der folgenden Constitutionsformeln zum Ausdruck bringt:

I.

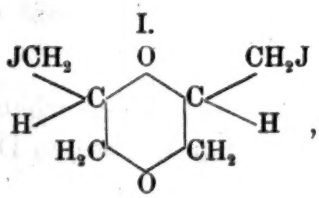


II.

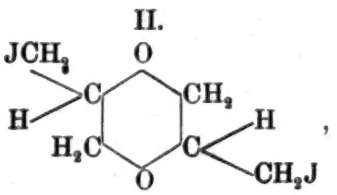


Die Formel I würde der ersten, die Formel II der zweiten Formel für den Glycerinäther entsprechen. Für die Jod- und die Amidoverbindung würden die Formeln sich folgendermassen gestalten:

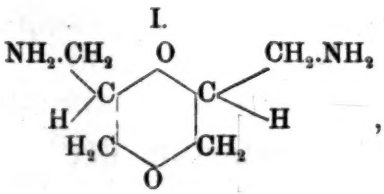
I.



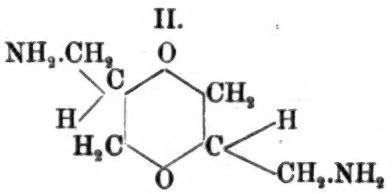
II.



I.



II.



Die grössere Wahrscheinlichkeit dürfte den Formeln II beizumessen sein. Nach beiden Formulirungen erscheinen diese Körper als Abkömmlinge des Diäthylenoxydes, des cyklischen Glycoläthers. Wie im Piperazin wird auch hier durch Eintritt irgend welcher Substituenten an Stelle von Wasserstoff jedes Kohlenstoffatom zu einem asymmetrischen. Als Biderivate des Diäthylenoxyds müssten also diese Substanzen je zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, demnach in optische Antipoden spaltbar sein. Bei der Base sind Versuche hierzu bereits in Angriff genommen.

Ferner sollen namentlich weitere Versuche über die Festigkeit des Kohlenstoff-Sauerstoffringes angestellt, sollen andere Substituenten an Stelle der Halogene eingeführt werden. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Chlorides beim Behandeln mit Jodmethyl und Natrium in ätherischer oder benzolischer

Lösung; es wird eine Substanz gebildet von intensivem, lebhaft an Kampher erinnerndem Geruch.

Einstweilen mögen die vorstehend beschriebenen Substanzen als Di-epichlorhydrin, Di-epijodhydrin und Di-epihydrinamid bezeichnet werden. Sollte durch die weitere Untersuchung die angenommene Constitution, was ich nicht im mindesten bezweifele, sich bestätigen, sollte namentlich auch die seither beobachtete Festigkeit des hypothetischen Ringes sich bei andern Umsetzungen verfolgen lassen, so dürfte es vielleicht zweckmässig sein, ähnlich wie für das Diäthylenimid auch für den cyklischen Glycoläther eine besondere Bezeichnung einzuführen behufs leichterer Benennung seiner Derivate. Einen diesbezüglichen Vorschlag möchte ich jedoch heute noch unterlassen.

Herrn Dr. P. Brandes, der mich bei diesen Versuchen mit grossem Eifer und Geschick unterstützte, sage ich besten Dank.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXII. Zur Kenntniss der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure;

von

Ad. Claus und **W. Günther.**[1])

Von den verschiedenen Methoden der Reduction eignet sich zur Hydrirung der Chinolin-o-sulfonsäure am besten diejenige mittelst Zinn und Salzsäure, und zwar verfährt man vortheilhafter Weise derart, dass auf einen Gewichtstheil der freien Säure das 3- bis 5fache Gewicht granulirtes Zinn und die zur Lösung der Säure erforderliche Menge concentrirter Salzsäure zur Anwendung gebracht wird. Die erste Einwirkung lässt man bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen und unterstützt die Reaction nachher noch während eines Tages

[1]) Wilhelm Günther, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1891.

durch Erhitzen auf dem Wasserbad. — Sodann wird aus der vom ungelösten Zinn abfiltrirten Lösung die Salzsäure durch Kochen auf dem Wasserbad möglichst vollständig entfernt, und danach durch Schwefelwasserstoff das gelöste Zinn ausgefällt. Aus der durch Eindampfen genügend concentrirten salzsauren Lösung krystallisirt beim Erkalten die Hydrosulfonsäure in den charakteristischen Blättchen aus, die zunächst in der Regel noch durch einen Farbstoff röthlich gefärbt sind. Dieser Farbstoff kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren entfernt werden, besser geschieht die Reinigung der Säure jedoch über das Kalk-Salz oder Ammonium-Salz, aus deren nicht zu concentrirten Lösungen die Säure durch Salzsäure in farblosen, perlmutterglänzenden Schuppen ausfällt.

Geschieht die Darstellung in grösserer Menge, so kann, da die entstehende Hydrosulfonsäure durch Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet ist, mit Erfolg das Zinndoppelsalz durch Kochen mit Sodalösung zersetzt werden, worauf aus der abfiltrirten Lösung der Natriumsalze die Säure durch Salzsäure freigemacht wird.

Unter dem Mikroskope erscheint die aus dem Ammoniumsalz sich ausscheidende Säure in feinen, langen Fäden, die sich zu Büscheln vereinigen. Beim langsamen Verdunsten einer sehr verdünnten wässerigen Lösung der Säure sind etwas besser ausgebildete Krystalle zu erhalten, doch zeigen dieselben stets eine röthliche Farbe.

Einen scharfen Schmelzpunkt zeigt die Säure nicht, da schon etwa 20° unterhalb des bei 240°—242° liegenden Zersetzungspunktes — also ungefähr bei 220° — eine Rothfärbung eintritt. — Bei der Prüfung auf einen Wassergehalt ergaben sich die in den verschiedenen Weisen erhaltenen Krystalle als wasserfrei, und die bei 110° ohne Gewichtsverlust getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

Gefunden:

C = 50,5 %, H = 5,08 %,

Zahlen, die an der Zusammensetzung der Säure als Tetrahydroverbindung wohl keinen Zweifel lassen:

Berechnet:

für Dihydrosulfonsäure:		für Tetrahydrosulfonsäure:	
C	51,1 %	C	50,6 %
H	4,2 „	H	5,1 „ .

Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser ist sehr gering, etwas grösser ist sie in heissem Wasser; in Alkohol ist die Säure noch schwieriger löslich als in Wasser, ganz unlöslich endlich zeigt sie sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

Dass die Darstellung der Tetrahydrochinolinsulfonsäuren aus den verschiedensten substituirten Chinolinsulfonsäuren ein nicht minder bequemes und einfaches wie sicheres Mittel zum Stellungsnachweis der Sulfongruppe in den letzteren bietet, ist von mir schon früher[1]) besonders hervorgehoben und auch in zahlreichen Fällen mit Erfolg angewendet worden. So wurde gerade die Tetrahydrochinolin-o-Sulfonsäure bereits von Claus und Würtz[2]) aus der ana-Brom-, von Claus und Zuschlag[3]) aus der p-Brom-, von Claus und Junghanns[4]) aus der ana-Chlor-, von Claus und Kayser[5]) aus der m-Chlor-Orthosulfonsäure des Chinolines etc. dargestellt, jeweils zur Ortsbestimmung der Sulfongruppe benutzt; und ohne auf Vollständigkeit hier irgendwie Anspruch zu machen, sei diesen frühesten Beispielen nur noch die eine Thatsache zur Berichtigung hinzugefügt, dass sich die zweite, beim Sulfoniren des β-Bromchinolines, neben der ana-Sulfonsäure, entstehende, in Blättchen krystallisirende Sulfonsäure, welche damals[6]) als m-Verbindung angesprochen wurde, thatsächlich als die β-Brom-o-sulfonsäure herausgestellt hat, da aus ihr, wie bei Wiederholung der Reductionsreaktion zweifellos constatirt wurde, die oben beschriebene Tetrahydro-o-sulfonsäure erhalten wird.

Salze der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure.

Das Ammoniumsalz: $C_9H_{10}N.SO_3.NH_4$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Eindunsten der concentrirten Lösung in meist schuppenförmig übereinanderlagernden, langgestreckten rhombischen Tafeln, die kein Krystall-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 447. [2]) Das. **40**, 455. [3]) Das. **40**, 461.
[4]) Das. **48**, 264. [5]) Das. S. 285.
[6]) Das. **40**, 448. Damals wurde die Verbindung noch irrthümlich als γ-Bromchinolin-m-sulfonsäure bezeichnet. Jetzt ist sie als β-Bromchinolin-o-sulfonsäure definirt.

wasser enthalten und in besser ausgebildeten Exemplaren[1]) deutlich Spaltbarkeit nach zwei Richtungen erkennen lassen. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen lässt das Salz einen Zersetzungspunkt bei etwa 235° erkennen, nachdem schon vorher Rothfärbung eingetreten ist.

	Berechnet für $C_9H_{10}N.SO_3NH_4$:	Gefunden:
NH_3	7,3	7,23 %.

Das Kaliumsalz: $C_9H_{10}N.SO_3K$, ist gleichfalls in Wasser recht leicht löslich und krystallisirt aus den ziemlich weit concentrirten wässrigen Lösungen gleichfalls wasserfrei, in von übereinander geschobenen Platten gebildeten derben Tafeln und Säulen, die in diesen compakten Aggregaten meist röthlichgelbe bis braune Farbe zeigen. — Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
K	15,5	15,2 %.

Das Baryumsalz: $(C_9H_{10}N.SO_3)_2.Ba$, ist in Wasser weniger leicht löslich und krystallisirt in prachtvollen, grossen, durchsichtigen, glasglänzenden Platten und Tafeln, die bei schneller Ausscheidung aus heissconcentrirten Lösungen langgestreckt die Form von breiten Nadeln zeigen.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	24,4	24,3 %.

Das Calciumsalz, $(C_9H_{10}N.SO_3)_2.Ca + 3H_2O$, gleichfalls in Wasser ziemlich leicht löslich, ist durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und wird leicht in prachtvollen, gut ausgebildeten, säulen- oder plattenförmigen Krystallen erhalten, die erst bei grösserer Masse gelbe Färbung zeigen. Die Krystalle verwittern nicht und verlieren ihr Wasser vollständig erst bei längerem Erhitzen auf 110°.

[1]) Sie unterscheiden sich unverkennbar von den Krystallen des gleichfalls rhombische Tafeln bildenden chinolin-o-sulfonsauren Ammoniums. Die letzteren enthalten 1 Mol. Krystallwasser und verwittern an der Luft zu undurchsichtigen, porcellanartig erscheinenden Blöcken. — (Berechnet für $C_9H_6N.SO_3NH_4 + H_2O$: 7,4%, gefunden: 7,5% H_2O). Wenn die Lösungen so weit eingedampft sind, dass sie noch in der Hitze krystallisiren, so krystallisirt das Salz auch in Nadeln, die sich nach einiger Zeit jedoch von selbst in die beständigere Form von Täfelchen verwandeln.

	Berechnet für $3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,4	9,8 %.
	Für das entwässerte Salz:	
Ca	8,6	8,24 %.

Das auffallende Minus in dem Calciumbefund erklärt sich daher, dass das Salz sich beim Erhitzen aufbläht und den Kalk mit einer äusserst schwer verbrennenden Kohle gemischt hinterlässt, so dass es vorgezogen werden musste, die Bestimmung auf nassem Wege durch Fällen des Kalkes als Oxalat auszuführen.[1])

Das Kupfersalz: $(C_9H_{10}NSO_3)_2Cu+4H_2O$. Da die Einwirkung der Chinolinsulfonsäuren auf Kupfercarbonat entweder gar nicht, oder nur sehr schwer vor sich geht, so wurde zur Darstellung des Kupfersalzes das Baryumsalz mittelst Kupfersulfat umgesetzt, die Lösung von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht. Die sehr verdünnte, gelbgrüne Flüssigkeit wird dunkler, bis sich ein dunkelbraunes Kupfersalz von metallischem Glanze ausscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, behält dasselbe diese dunkle Farbe, nimmt aber einen besser krystallinischen Charakter an, indem die Blättchen in deutlicher Form sich bilden. Auch hierbei wurde eine zweite Modification mit grüner Farbe beobachtet, doch konnte dieselbe, da sie nur in Spuren auftritt, nicht isolirt werden.

Eine Wasserbestimmung des braunen Salzes ergab beim Trocknen der lufttrocknen Verbindung bei 110° folgendes Resultat:

	Berechnet für $4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,9	12,8 %.

Das Silbersalz: $(C_9H_{10}NSO_3)Ag$. Von den beiden Methoden zur Darstellung des Silbersalzes, durch Kochen der freien

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei beiläufig bemerkt, dass das Kalksalz der Chinolin-o-sulfonsäure ausser in den bekannten prachtvollen Prismen mit 9 Mol. Krystallwasser auch in Nädelchen, die nur 6 Mol. H_2O enthalten, krystallisirt erhalten werden kann. Die letztere Form entsteht, wenn die wässrige Lösung durch Einkochen so weit concentrirt wird, dass die Krystallisation schon bei 50°—60° erfolgt; sie verwandelt sich durch Wasseraufnahme allmählich in die stabile Modification mit $9H_2O$.

Säure mit frisch gefälltem Silbercarbonat, oder durch Umsetzung eines Salzes der Säure (am besten des Ammoniumsalzes) mit Silbernitrat, lässt sich die erstere nicht gut anwenden, weil das Silbersalz in Lösung durch Licht und Wärme rasch eine Zersetzung erfährt, die im letzteren Falle einen Silberspiegel hervorbringt.

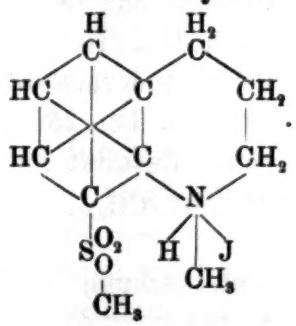
Deshalb giebt nur die Darstellung des Silbersalzes durch doppelte Umsetzung ein weisses Produkt, das lufttrocken auch lichtbeständig ist.

Am vortheilhaftesten geschieht die Darstellung dadurch, dass in möglichst concentrirte Ammoniumsalzlösung in der Kälte concentrirte Silbernitratlösung tropfenweise zugegeben wird, bis eine weitere Ausscheidung von Silbersalz nicht mehr eintritt. Dieses Salz muss auf einer Saugplatte sofort abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen werden, worauf es zwischen Filtrirpapier mehrmals abgepresst und schliesslich im Exsiccator getrocknet wird. Es resultirt ein aus feinen Nädelchen bestehendes Konglomerat.

In kaltem Wasser ist das Silbersalz schwer löslich, etwas besser in verdünntem Alkohol. Krystallwasser enthält dasselbe nicht.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	33,7	33,4 %.

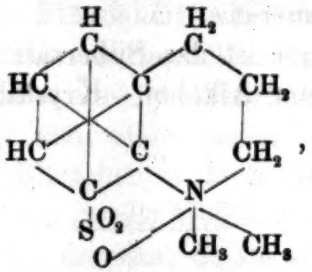
Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäuremethylester-Jodmethylat:



Um das scharf getrocknete Silbersalz mit Jodmethyl zur Umsetzung zu bringen, ist Erhitzen der Ingredientien im Rohr über 100° nöthig. Da bei der Reaction auf 1 Mol. Silbersalz sogleich 2 Mol. Jodalkyl zur Einwirkung treten, so wendet man am besten einen kleinen Ueberschuss von Jodmethyl über

dieses Verhältniss an, und erhitzt auf 140°. — Nach dem Erkalten wird der rothbraune Röhreninhalt mit Aether unter Zerreiben ausgewaschen (beim Eindunsten der gelbgefärbten Aetherlösung bleibt kein nennenswerther Rückstand) und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, wobei Jodsilber in der, dem zur Reaction gebrachten Silbersalz entsprechenden Menge hinterbleibt. — Aus der alkoholischen Lösung erhält man gelbe Krystalle, die ein jodwasserstoffsaures Salz, offenbar von, der oben gegebenen Formel entsprechender Zusammensetzung sind. — Da sie sich aber sehr leicht unter Abgabe von Jodwasserstoff verändern, so wurden sie als solche bisher noch nicht weiter untersucht.

Behandelt man die jodhaltende Verbindung mit Wasser, oder zieht man das Reactionsprodukt nach dem Auswaschen mit Aether direct mit heissem Wasser aus, so krystallisirt aus der wässrigen Lösung in jodfreien Krystallen das Methyltrihydrochinolin-o-sulfonsäuremethylbetaïn:



das einfach durch unter dem Einfluss des Wassers erfolgte Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem beschriebenen Ester-Jodmethylat derivirt. Die harten, prismatischen, glasglänzenden Krystalle lassen sich ohne Veränderung wiederholt aus Wasser umkrystallisiren und schmelzen bei 251°. — Eine Stickstoff-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_9N.SO_3.(CH_3)_2$:	Gefunden:
N	5,81	6,17 %.

Die eingehendere Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt. (S. unten S. 111.)

Beim Verschmelzen der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure mit Kali scheint die Umsetzung erst gegen 250° zu erfolgen, wie sich durch die bei dieser Temperatur eintretende Grünfärbung zu erkennen giebt. Aus der erkalteten Masse konnte

auch in verschieden abgeänderten Versuchen kein anderes Produkt erhalten werden, als das bekannte:

o-Oxychinolin vom Schmelzp. 75°, und da die Ausbeuten an dieser Verbindung gegen 50% betragen, so dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass sich zugleich mit dem Austausch der Sulfongruppe gegen Hydroxyl in ziemlich glatter Reaction immer auch die Oxydation der vier addirten Wasserstoffatome vollzieht.

Zur Entsulfonirung, d. h. zur Ersetzung der Sulfongruppe durch Wasserstoff wurde zunächst die Methode, diese Reaction durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr zu bewirken, in Anwendung gebracht. Erst wenn die Hydrochinolinsulfonsäure (1 Thl.) mit 20 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 im Rohr auf 270° erhitzt wird, erfolgt Umsetzung. Nach etwa 6stündigem Einhalten der genannten Temperatur erschien die Reaction vollendet. Das erkaltete Rohr zeigte zwar beim Oeffnen keinen Druck, aber beim Uebersättigen des dunkelgefärbten Röhreninhaltes schied sich ein basisches Oel ab, das, soweit es mit Wasserdampf flüchtig, auf diesem Wege leicht rein und farblos mit allen charakteristischen Eigenschaften des Chinolins erhalten wurde.

In der That liess die eingehendere Untersuchung mit aller Bestimmtheit constatiren, dass das so gewonnene Produkt nichts Anderes ist, als unhydrirtes Chinolin, dass also die Reaction nicht im Sinn des erwünschten einfachen Umtausches der Sulfongruppe gegen Wasserstoff verläuft, sondern dass zugleich auch eine Oxydation des addirten Wasserstoffs des Hydrochinolins stattfindet. Dabei lässt sich nicht verkennen, dass die Menge des in der beschriebenen Weise regenerirten Chinolins im Ganzen eine verhältnissmässig recht geringe ist, und da sich der Theil des aus der alkalischen Lösung ausgefallenen Reactionsproduktes, welcher nicht mit Wasserdampf übergeht, sondern im Destillationsgefäss als zähe, harzartige Masse zurückbleibt, als eine schwefelhaltige Base kennzeichnet, so folgt daraus von selbst die Erklärung, in welchem Sinn für die Hauptmenge der in Reaction getretenen Sulfonsäure die Reduction der Sulfongruppe durch den Hydrirungswasserstoff bewirkt worden ist.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich das mit Wasserdampf nicht flüchtige Harz leicht auf, und aus diesen Lösungen fällt durch Alkalien die Base zunächst in Form von gelben Flocken aus, die aber beim Abfiltriren und Trocknen wieder zu einem braunen, schmierigen Harz zusammenfliessen, und auch bei den Versuchen, sie durch Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Chloroform etc., in krystallinische Form überzuführen, bisher nicht zu dem gewünschten Resultat gelangen liessen. Wir haben uns daher vor der Hand mit dem qualitativen Nachweis des Schwefelgehaltes dieser Base begnügt und behalten uns vor, gelegentlich auf die eingehendere Untersuchung derselben zurückzukommen.

Zu besseren Ergebnissen bezüglich einer einfachen Entsulfonirung der Hydrochinolin-o-sulfonsäure führt die Anwendung derjenigen Methode, nach welcher das Ammoniumsalz der Säure, mit der 4—5fachen Menge Chlorammonium gemischt, zur trocknen Destillation gebracht wird. Allerdings tritt bei einer Temperatur von 250°—300° die Zersetzung noch nicht ein, wenn man aber über freier Flamme erhitzt, so dass die Reactionsmasse nahezu zum Glühen kommt, dann destillirt neben anderen Produkten ein gelbes Oel über, das zum guten Theil aus Hydrochinolin besteht, und aus dem sich auch diese Base (ihr bei 180° schmelzendes salzsaures Salz) leicht rein gewinnen lässt; nur ist, wenn man die Reaction in der beschriebenen Weise ausführt, das Auftreten von freiem Schwefeldioxyd höchst lästig, aus welchem zum Theil durch Reduction Schwefelwasserstoff gebildet wird, was wiederum nicht nur weiter die Abscheidung von Schwefel mit sich bringt, sondern auch einen entsprechenden Verlust an Hydrochinolin bedingt. So gut wie vollständig lassen sich alle diese unangenehmen Nebenreactionen ausschliessen, wenn man während des Erhitzens einen Strom trocknes Ammoniakgas über die Reactionsmasse leitet. Dadurch wird die Schwefligsäure neutralisirt und damit der Oxydation der addirten Wasserstoffatome des Hydrochinolins vorgebeugt, so dass in der That unter diesen Umständen von letzterer Base befriedigende Ausbeuten erhalten werden können.

Die Untersuchungen darüber, in wie weit die Abspaltung der Sulfongruppe aus unserer Säure durch Kochen derselben mit Schwefelsäure zu erreichen ist, sind noch nicht zum Abschluss gelangt.

Nach den bei anderen Sulfonsäuren der Chinolinreihe neuerdings von uns gemachten Erfahrungen[1]) scheint es dafür namentlich immer darauf anzukommen, für jeden bestimmten Fall das entsprechende Concentrationsverhältniss für die Schwefelsäure festzustellen, bei dem dann, vielleicht noch Berücksichtigung einiger weiterer Gesichtspunkte vorausgesetzt, die Reaction event. quantitativ zur erreichen sein dürfte.

Brom und Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure.

Für die Einwirkung voe Brom auf die Hydrochinolinsulfonsäuren im Allgemeinen lassen sich, wenn man von einer am Benzolring immerhin möglich erscheinenden Bromaddition absieht, a priori noch drei verschiedene Vorgänge unterscheiden, von denen anzunehmen ist, dass sie je nach Umständen entweder einzeln, jeder für sich, oder in verschiedener Combination neben einander eintreten werden, nämlich:

1. Substitution von Wasserstoff durch Brom.
2. Wegoxydation der addirten Wasserstoffatome

und

3. Substitution der Sulfongruppe durch Brom.

Nach unseren zahlreichen und unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Untersuchungen ist von diesen drei Umsetzungen für sich allein und glatt nur die sub 1 aufgeführte Wasserstoffsubstitution zu erreichen, und zwar nur dann, wenn die Reaction trocken, d. h. unter vollständigem Ausschluss von Wasser zur Ausführung gebracht wird. Sobald Wasser mit ins Spiel kommt, ist dagegen an eine einheitliche Umsetzung nicht mehr zu denken, und wie unter der Gegenwart von Wasser die drei unterschiedenen Vorgänge stets zugleich nebeneinander erfolgen, so werden auch immer verschiedene Produkte nebeneinander erhalten, mag man nun in wirklicher wässriger Lösung, oder nur in wässriger Suspension, — in der Kälte, oder in der Wärme — mit einem geringeren oder grösseren

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 54, 379 u. 388.

Mengenverhältniss von Brom (bis zu 5 Mol. auf 1 Mol. Säure) die Reaction zum Vollzug bringen. Ein Unterschied für die verschiedenen Versuche lässt sich hauptsächlich in den Mengenverhältnissen der einzelnen Produkte constatiren, und vor Allem ist, je mehr die Menge des angewendeten Broms unter dem Verhältniss von 5:1 steht, die Menge der unangegriffen bleibenden Hydrochinolin-o-sulfonsäure eine um so grössere. Neben dieser letzteren Säure findet sich dann stets, allerdings in sehr geringer Menge, die weiter unten ausführlich beschriebene:

Monobromirte Hydrochinolin-o-sulfonsäure und eine Bromchinolin-o-sulfonsäure (nichtschmelzend), deren weitere Definition noch nicht gelungen ist, unter den Produkten der Bromirung in wässriger Lösung vor. Aber wie gesagt, machen dieselben immer nur einen ganz geringen Procentsatz der unter diesen Umständen entstehenden Bromirungsprodukte aus, die Letzteren sind vielmehr weitaus der Hauptsache nach enthydrirte und entsulfonirte Bromderivate des Chinolins, unter denen wiederum regelmässig das bei 169°—170° schmelzende o-p-β-Tribromchinolin[1]) die Hauptmenge bildet. — Von anderen derartigen, in geringerer Menge entstehenden, basischen Produkten, welche beim Neutralisiren der sauern Reactionsmasse mit Aetzbaryt ausgeschieden werden, lassen sich noch drei weitere gebromte Chinoline[2]) isoliren, so dass von solchen Verbindungen im Ganzen vier constatirt werden konnten. Zunächst einmal zwei mit Wasserdampf flüchtige Produkte, nämlich:

1. Ein flüssiges, etwa bei 300° siedendes Monobromchinolin, das sich durch seine Eigenschaften leicht als o-Bromverbindung erkennen lässt; und

2) Ein krystallisirtes Dibromchinolin, das nur in recht geringer Menge auftritt und, soweit wir es untersuchen konnten (seinen Schmelzpunkt fanden wir zu 101°), als die o-p-Dibromverbindung anzusprechen sein dürfte. Sodann

3. o-p-β-Tribromchinolin, das also immer das Hauptprodukt ist, und

---

[1]) Vergl. Claus u. Herrmann, dies. Journ. [2] 42, 334.

[2]) Genauere Angaben siehe Günther, Inaug.-Dissert. S. 25—38.

4. Ein Tetrabromchinolin, das in farblosen, bei 255° schmelzenden Nädelchen krystallisirt, und das auch sonst als das Produkt der weiteren Bromirung aus dem o-p-β-Tribromchinolin zu entstehen scheint.

Wie man sieht, stellt sich hiernach, wenn man von den, wie gesagt, nahezu verschwind kleinen Mengen gebromter Sulfonsäuren absieht, der Vorgang der Bromirung in wässriger Flüssigkeit derart, dass vor Allem die addirten Wasserstoffatome der Hydroverbindung als Bromwasserstoff entfernt werden und zugleich neben der Abspaltung der Sulfongruppe durch Brom auch noch mehr oder weniger weitgehende Substitution von Brom für Wasserstoff erfolgt.

Berechnet man die zur Bildung des ja immer als Hauptprodukt auftretenden Tribromchinolins erforderliche Menge Brom, so ergiebt sich das Verhältniss von 5 Mol. Brom auf 1 Mol. der Hydrosulfonsäure.

In der That ergaben die unter genauer Einhaltung dieser Mengenverhältnisse ausgeführten Versuche das Resultat, dass weder unverändertes Ausgangsmaterial, noch überhaupt eine Sulfonsäure in nachweisbarer Menge in der Reactionsflüssigkeit aufzufinden war. Dagegen waren auch bei diesen Versuchen immer die beiden niederer bromirten Chinoline neben einer entsprechenden Menge der Tetrabromverbindung zu constatiren. Wendet man für die Reaction nur so viel Wasser an, dass die Hydrosulfonsäure eben beim Kochen gelöst wird, so scheidet sich beim raschen Erkalten dieser Lösung die in kaltem Wasser nur sehr wenig lösliche Säure zum grössten Theil in sehr fein vertheiltem Zustand ab, und beim Eintragen des Broms in diese innige Suspension findet so energische Absorption statt, dass, um Temperaturerhöhung zu vermeiden, von aussen gekühlt werden muss. Dabei nimmt die Flüssigkeit eine grüne, dann rothbraune Farbe an und bei weiterem Bromzusatz scheidet sich ein rothbrauner, flockiger oder klumpiger Niederschlag aus, der sich beim Stehen allmählich, beim Warmwerden oder Erwärmen der Reactionsmasse schneller und vollkommen unter Annahme einer helleren Farbe verändert, so dass an die Isolirung dieser ersten Ausscheidung

als solcher wohl nicht zu denken ist. Doch auch ohne besondere Untersuchung kann es kaum zweifelhaft sein, dass diese Verbindung nichts anderes ist als das Additionsprodukt von Brom zu der durch Enthydrirung zunächst entstandenen Chinolin-o-sulfonsäure, die ja unter gleichen Umständen beim Behandeln mit Brom ganz dasselbe Verhalten zeigt und auch zu den nämlichen Umsetzungsprodukten führt.

Bemerkenswerth anders gestaltet sich das Verhältniss in den Mengen der einzelnen, aus der Reaction hervorgehenden Bromirungsprodukte, wenn man die zur Bromirung anderer Sulfonsäuren früher von mir wiederholt empfohlene Methode in Anwendung bringt, welche das Brom in Eisessiglösung auf die wässrige Lösung eines leichter löslichen Salzes der Sulfonsäure zur Einwirkung gelangen lässt. — Auch in diesem Fall erscheint durch diese Modifikation des Verfahrens die Beständigkeit der Sulfonverbindung begünstigt, und wenn damit freilich auch die Eliminirung der Sulfongruppe ebensowenig ganz verhindert, wie die Oxydation der addirten Wasserstoffatome vollkommen ausgeschlossen ist, so vollzieht sich die einfache glatte Monobromirung der Hydrosulfonsäure unter diesen Umständen doch immerhin in einem solchen Verhältniss, dass man nach unseren Erfahrungen mit 2—$2^1/_2$ Mol. Brom etwa ausreicht, um für ein Mol. Hydrochinolin-o-sulfonsäure die Bromirung ziemlich vollständig durchzuführen. —

Nach Beendigung der Umsetzung empfiehlt es sich, die ganze Reactionsmasse kalt mit Barythydrat zu neutralisiren. In der so erhaltenen Ausscheidung sind die gebildeten basischen Produkte enthalten, sie repräsentiren im wesentlichen die oben aufgeführten Bromderivate des Chinolins und lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf, resp. durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether leicht isoliren. Aus der filtrirten wässrigen Salzlösung wird der Baryt durch Fällen mit Schwefelsäure entfernt und die erhaltene Lösung der freien Säuren, um Essigsäure und Bromwasserstoff zu verjagen, unter Erneuerung des verdampften Wassers wiederholt concentrirt. — Aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten als erste Krystallisation:

Tetrahydro-p-bromchinolin-o-sulfonsäure in Form feiner, verfilzter Nädelchen ab, die Anfangs den Schmelzpunkt

242°—245° zeigen, also für unverändertes Ausgangsmaterial hätten gehalten werden können, nach dem Umkrystallisiren aber den constanten Schmelzpunkt von 245° besitzen und sich durch ihren Bromgehalt zweifellos als ein bromirtes Derivat kennzeichnen:

	Berechnet für $C_9H_{10}BrNSO_3$:	Gefunden:
Br	27,4	27,2 %.

Als zweite Krystallisation folgt dann die Ausscheidung eines Gemisches von denselben farblosen Ksyställchen mit kurzen rothen Nädelchen. Beide Substanzen lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen, dabei verliert aber die zweite Verbindung ihre rothe Farbe nicht. — Diese isolirten rothen Krystalle schmelzen noch nicht bei 360°, und da sie sich gleichfalls als bromhaltig ergeben, so müssen sie der Analyse nach wohl als ein Monobromderivat der enthydrirten Chinolin-o-sulfonsäure angesprochen werden:

	Berechnet für $C_9H_6BrSO_3$:	Gefunden:
Br	27,6	27,4 %.

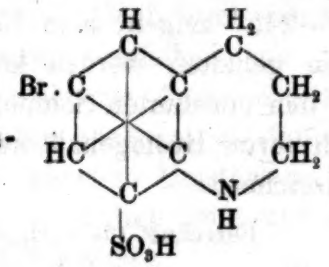
Neben unveränderter Hydrochinolinsulfonsäure konnte übrigens, das ist besonders hervorzuheben, auch immer einfache

Chinolin-o-sulfonsäure nachgewiesen werden, so dass zweifelsohne für einen Theil der Reaction sich die Einwirkung des Bromes auf die Aboxydation der addirten Wasserstoffatome beschränkt. — Zur Isolirung dieser Säure gelangt man am besten durch Darstellung des Kalksalzes, das, wie bereits erwähnt, dadurch charakterisirt ist, dass es beim langsamen Krystallisiren aus verdünnteren Lösungen die prachtvollen, glasglänzenden, rhombischen Tafeln mit 9 Mol. Krystallwasser bildet, die beim Umkrystallisiren aus heissgesättigter Lösung eine andere Modification[1]), ziemlich kleine Nadeln mit 5 Mol. Krystallwasser, liefern.

---

[1]) Vergl. oben S. 98.

Tetrahydro-p-bromchinolin-o-sulfonsäure:



Zur bequemen Darstellung dieser Säure bringt man 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Hydrosulfonsäure im trocknen Zustande zur Einwirkung.

Das Brom verschwindet rasch und es entweicht schon in der Kälte Bromwasserstoffsäure. Nachdem alles Brom zugegeben, erwärmt man eine Zeit lang auf dem Wasserbade und zuletzt auf 120°—140°. Es entweicht dabei alle gebildete Bromwasserstoffsäure, und zugleich nimmt die zuerst gelb bis gelbrothe Masse eine hellbraune Farbe an. Mit Baryt oder Ammoniak wird nach dem Erkalten neutralisirt und die, einige wenige Prozente ausmachenden Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das leicht lösliche Ammoniumsalz wird mit Thierkohle gereinigt, abfiltrirt und am vortheilhaftesten die Säure in nicht zu concentrirter Lösung durch Salzsäure gefällt, da dieselbe durch ihre Schwerlöslichkeit selbst in heissem Wasser ausgezeichnet ist. Zur Reinigung der Säure wird das auskrystallisirte Ammoniumsalz wiederum mit Salzsäure zerlegt, wodurch die Säure in Form feiner, weisser Nadeln vom Schmelzp. 245° (uncorr.) erhalten wird. Spuren von anderen bromirten Sulfonsäuren mussten wegen der geringen Mengen, in welchen sie auftreten, unberücksichtigt bleiben.

Einen Uebelstaud zeigt diese Art der Bromirung und derselbe liegt besonders in dem Zusammenballen der fein gepulverten Hydrosäure an der Stelle, an welcher das Brom zur Einwirkung kommt, infolge dessen dieselbe ungleichmässig und langsam stattfindet.

Dieser Missstand lässt sich völlig vermeiden, wenn die fein gepulverte Säure in wasserfreiem Chloroform suspendirt wird, und dazu eignet sich das Verhältniss von 20 Grm. Säure auf 400 Grm. Chloroform am besten. Nach der Reaktion wird das Chloroform zugleich mit der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade überdestillirt.

Die Ausbeuten betragen fast die theoretisch berechnete Menge, etwa 95%, so dass nur diese eine bromirte Hydrochinolinsulfonsäure entstanden sein dürfte.

Was die Entstehung der mit Wasserdampf flüchtigen Basen betrifft, so sind es dieselben, wie sie in wässeriger Lösung gebildet werden. Sie entstehen infolge des Vorhandenseins von Spuren von Wasser, die kaum zu entfernen sind. Diese Basen sind deshalb auch dieselben, welche in wässriger Lösung entstanden sind, jedoch nur Mono- und Di-bromchinolin.

Wird das Filtrat der Säure weiter eingeengt, so scheiden sich in der Mutterlauge noch in geringer Menge rothe Nädelchen der bromirten aber enthydrirten Säure aus, deren Schmelzpunkt über 360° liegt, und die danach mit der früher beschriebenen identisch sein dürfte.

Die Hydrobromsulfonsäure krystallisirt in feinen, glänzenden Nädelchen, die, im einzelnen farblos, sich zu schwach cremefarbigen, filzigen Massen zusammenballen und bei 245° schmelzen. Sie sind in Wasser, besonders in kaltem, sehr schwer löslich, ebenso in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Sie enthalten kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	27,4	27,5 %.

Was die Stellung des Bromatomes in dieser Verbindung anbetrifft, so hat sich eine vollständige definitive Ortsbestimmung noch nicht erreichen lassen: Da jedoch bei der Einwirkung von weiterem Brom in wässriger Lösung unsere Säure so gut wie glatt in das bei 169,5° schmelzende o-p-β-Tribromchinolin[1]) übergeführt wird, so kann überhaupt nur zwischen der p- oder der β-Stellung die Wahl frei sein, und da andererseits in den Tetrahydrochinolinderivaten als Imidoverbindungen ein Pyridin-Stickstoffatom als solches gar nicht mehr functionirt, so liegt eigentlich für die Orientirung der Bromsubstitution in die β-Stellung des Pyridinringes ein Grund gar nicht vor und man wird es sicher wenigstens vor der Hand als das Wahrscheinlichere auffassen müssen, dass die Bromirung der Hydroverbindung einfach dem orientirenden Einfluss der o-ständigen Sulfongruppe gefolgt ist und für das Wasserstoffatom in

[1]) Vergl. Claus u. Caroselli, dies. Journ. [2] 51, 482 ff.

p-Stellung stattgefunden hat. — Dieser Ueberlegung entsprechend haben wir denn auch die Säure bereits als p-Brom-Derivat bezeichnet, behalten uns aber vor, auch noch den experimentellen Beweis für diese Ansicht zu erbringen.

Von den Salzen der Hydro-p-bromchinolin-o-sulfonsäure seien kurz die folgenden hier erwähnt:

Das Ammoniumsalz krystallisirt aus den Auflösungen der Säure in überschüssigem Ammoniak beim Eindunsten oder Eindampfen in grossen Krystallen aus; und da es beim Umkrystallisiren aus Wasser wie aus Alkohol leicht in schönen, hellgelben Säulen anschiesst, so eignet es sich besonders zur Reinigung der Säure. Die lufttrocknen Krystalle sind wasserfrei und erleiden im Trockenschrank bei 105° keinen Verlust an Gewicht.

Das Kaliumsalz, in Wasser leicht löslich, krystallisirt besser aus Alkohol in hellgelben, spiessigen Nadeln und Säulen, die sich gern in treppenartigen Aggregaten combiniren. Es ist gleichfalls wasserfrei.

Das Silbersalz, $C_9H_9BrN.SO_3Ag$, in kochendem Wasser löslich, färbt sich in feuchtem Zustand sehr schnell am Licht dunkel, man stellt es daher am besten durch Fällen aus der concentrirten Ammoniumsalz-Lösung mit Silbernitrat und schnelles Auswaschen und Trocknen des Niederschlages dar. Schweres, weisses, auch am Licht haltbares Krystallpulver, enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	27,1	27,4 %.

Das Calciumsalz: $(C_9H_9BrN.SO_3)_2.Ca + 4H_2O$, in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in gelben, harten Säulen, die ihre 4 Mol. Krystallwasser beim Trocknen auf 110° abgeben.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	10,4	10,8 %.

Berechnet für $(C_9H_9BrN.SO_3)_2.Ca$:		Gefunden:
Ca	6,4	6,3 %.

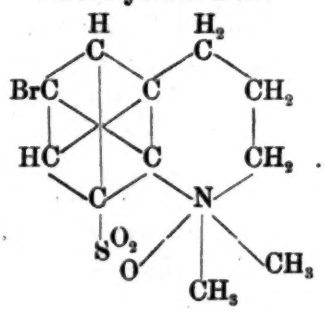
Das Baryumsalz: $(C_9H_9BrN.SO_3)_2.Ba + 5H_2O$, krystallisirt in prachtvollen, hellgelben, perlmutterglänzenden Plättchen und dünnen Säulen, die ihr Wasser bei 110° abgeben.

Berechnet:		Gefunden:
$5H_2O$	11,5	11,2 %.
Für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Ba	19,0	18,9 %.

Cobalt- und Nickel-Salz krystallisiren ersteres mit $6H_2O$ in prachtvollen, grossen, rosagefärbten — letzteres mit $5H_2O$ in grossen, grünen, tafelförmigen Krystallen.

Das Bleisalz kann beim langsamen Krystallisiren seiner wässrigen Lösung in grossen, glasglänzenden, gelbrothen Prismen (Säulen oder Tafeln) erhalten werden, während es aus der heissen Lösung sich in hellgelben, aus feinen Nädelchen gebildeten, warzenförmigen Krystallaggregaten ausscheidet.

Methyltrihydro-p-bromchinolin-o-sulfonsäure-Methylbetaïn:



Wird das Silbersalz der gebromten Hydrosulfonsäure mit Jodmethyl in Wechselwirkung gebracht, so erfolgt die Umsetzung von 1 Mol. Silbersalz mit 2 Mol. Jodmethyl beim Erhitzen im Rohr etwa bei 140°. — Offenbar besteht auch hier der Vorgang in der gleichzeitigen Umsetzung des Silbersalzes zum Ester und der Addition eines zweiten Mol. Jodmethyl an den letzteren. Allein bis jetzt ist es uns noch nicht gelungen, dieses Ester-Jodmethylat (wie bei der unbromirten Säure, vergl. oben Seite 99) im reinen Zustand zu isoliren. Dasselbe scheint vielmehr auch beim Auflösen in Alkohol bereits zu dissociiren, und so erhält man beim Verarbeiten des eine braunrothe Reaktionsmasse bildenden Röhreninhaltes immer die farblosen, in Wasser leichtlöslichen, langen Nadeln des bei 253° schmelzenden Betaïnes. — Eine vorläufige Brombestimmung ergab:

	Berechnet für $C_9H_8BrN.SO_3(CH_3)_2$:	Gefunden:
Br	25,0	25,3 %.

Wird die gebromte Hydrosulfonsäure in der oben Seite 100 beschriebenen Weise zum Verschmelzen mit Kali gebracht, so geht die Umsetzung ohne auffallende Erscheinung bei 250°—270° vor sich. Als Produkt dieser Kalischmelze konnte aber nur eine, bromfreie Verbindung isolirt werden, die sich, wie durch ihren Schmelzpunkt von 75°, so auch durch ihre sonstigen Eigenschaften unverkennbar als einfaches o-Oxychinolin charakterisirt.

Erscheint hiernach bei der Enthydrisirung unserer Säure auch das Bromatom zur Mitwirkung bei der Oxydation in Anspruch genommen und direkt durch Wasserstoff ersetzt zu sein, so kann das heute um so weniger überraschend oder auffallend sein, nachdem wir auch für andere, ausser in Orthostellung noch sonst substituirte Chinolinabkömmlinge constatirt haben, dass aus ihnen bei der Kalischmelze, auch wenn es sich gar nicht zugleich um die Oxydation einer Hydroverbindung handelt, doch als Hauptprodukt das nur in Orthostellung hydroxylirte Chinolin hervorgeht, und z. B., wie ich jüngst mit Herrn Seybel gefunden habe, aus der o-Oxychinolin-anasulfonsäure in guter Ausbeute bei der Kalischmelze wesentlich das bei 75° schmelzende o-Oxychinolin erhalten wird.

Die Versuche über die Entsulfonirung der gebromten Hydrosulfonsäure haben noch nicht zu abschliessenden Resultaten geführt. Bei der trocknen Destillation des Ammoniumsalzes mit Salmiak im Ammoniakstrom lieferte es als Produkt ein Gemenge von theils bromhaltigen, theils bromfreien Basen, deren nähere Untersuchung erst neuerdings wieder aufgenommen ist.

Freiburg i. B., December 1896.

Zur Kenntniss der p-Nitro- und p-Amidophenoxylessigsäure sowie einiger ihrer Derivate;

von

C. Kym.

In letzter Zeit ist den Phenoxacetsäuren und ihren Derivaten von technischer Seite einige Aufmerksamkeit geschenkt worden.[1])

Dies veranlasst mich, eine kleine Arbeit über dieses Thema, die bereits im Sommer 1894 abgeschlossen war, jetzt zu veröffentlichen.

Vor längerer Zeit hat Fritzsche[2]), die Ortho- und Paranitrophenoxylessigsäure sowie einige Derivate derselben dargestellt. Thate[3]) beschreibt dann später ein etwas abgeändertes Verfahren zur Erzielung besserer Ausbeuten. Da das Thema indessen nicht ausführlicher bearbeitet worden ist, so dürften einige weitere Mittheilungen über dasselbe nicht ohne Interesse sein.

Thate erwärmt molekulare Mengen von Nitrophenolnatrium und monochloressigsaurem Natron in concentrirter wässriger Lösung 10—12 Stunden lang am Rückflusskühler auf 100°. Er gelangt dabei zu erheblich besseren Ausbeuten als Fritzsche, d. h. er erhält etwa 60% vom angewandten Nitrophenol als Nitrophenoxylessigsäure. Hierbei wird offenbar immer noch ein grosser Theil der angewandten Chloressigsäure durch das vorhandene Wasser zu Glycolsäure verseift und so der Reaction entzogen.

Zu weitaus besseren, fast quantitativen Ausbeuten gelangt man indessen nur bei völligem Ausschluss von Wasser. Zu dem Zweck erhitzt man möglichst trocknes Nitrophenolnatrium (bei 160°—170° getrocknet) mit etwas mehr als der berechneten Menge Chloressigsäureester am Rückflusskühler.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Chloressigsäureester und Paranitrophenolnatrium gar nicht aufeinander ein. Ebenso ist die Reaction auf dem Wasserbade eine ganz unmerkliche.[4])

---

[1]) D.R.P. Nr. 82105, 83538, 85490.

[2]) Dies. Journ. [2] **20**, 283 u. 290. [3]) Das. **29**, 148.

[4]) Vergl. R. Auwers u. R. Heymann, Ber. **27**, 2795, 2805.

Es wurde daher im Oelbade langsam erwärmt. Gegen 150° schmilzt das Nitrophenolnatrium im Chloressigsäureester zu einer braungelben Masse. Die Temperatur wurde nun langsam auf 180° gesteigert und während 5 Stunden auf dieser Höhe erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit condensirte sich Chloressigsäureester nur noch spurenweise und war die Reaction somit beendigt. Die braungelbe, breiige Masse, die reichlich mit Chlornatrium durchsetzt war, wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Sie bildete darin zunächst ein schweres Oel, das aber rasch krystallinisch erstarrte. Das Wasser wurde abgegossen und die krystallinische Masse durch Abpressen von geringen Mengen noch anhaftender öliger Theilchen befreit. Hierauf wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so blassgelbe, glänzende Blättchen vom festen Schmelzpunkt 75°—76°. Die vereinigten und weiter eingeengten Mutterlaugen lieferten noch eine erhebliche Menge derselben bei 75°—76° schmelzenden Blättchen.

Analyse:

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\O-CH_2.CO.OC_2H_5\end{matrix}$:		Gefunden:
C	53,33	53,19 %
H	4,88	4,49 „.

Der Paranitrophenoxylessigsäureäthylester ist erheblich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Er bildet sehr leicht übersättigte alkoholische Lösungen, die dann beim Umschütteln oder auf Zufügen eines kleinen Krystalles fast momentan zu einem compacten Krystallkuchen erstarren. In Benzol und namentlich in Aether ist er schon in der Kälte leicht löslich.

Der Ester wird am besten verseift durch gelindes Erwärmen mit concentrirter wässriger Natronlauge auf dem Wasserbade. Er löst sich darin leicht mit gelber Farbe. Beim Eingiessen der klaren Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich die Säure in blassgelben, glänzenden Blättchen aus, die nach ein- bis zweimaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol den festen Schmelzp. 183°—184° der Para-Nitrophenoxylessigsäure zeigen.

Diese Art der Darstellung liefert fast quantitative Aus-

beute. Aus 50 Grm. p-Nitrophenol erhielt ich 60 Grm. p-Nitrophenoxylessigsäure.

Das Anilid der p-Nitrophenoxylessigsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\O-CH_2CO.NHC_6H_5\end{cases},$$

entsteht sehr leicht beim Erhitzen der Säure mit Anilin am Rückflusskühler. 6 Grm. p-Nitrophenoxylessigsäure wurden mit der doppelten ber. Menge Anilin etwa $1^1/_2$ Stunden lang rückfliessend gekocht. Die Säure löste sich beim Erwärmen leicht in Anilin mit dunkelgelber Farbe. Beim Erkalten krystallisirten aus der Lösung in reichlicher Menge derbe, gelbbraune Nadeln. Sie wurden von der Anilin-Mutterlauge abfiltrirt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und so von hellgelber Farbe erhalten. Krystallisation aus Benzol brachte derbe, glänzende, blassgelbe Nadeln vom Schmelzp. 168°—170°. Nochmalige Krystallisation aus Aceton lieferte ebensogefärbte Nadeln vom festen Schmelzp. 170°—171°.

Die abfiltrirte, reichlich Anilin enthaltende Mutterlauge schied beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure noch eine erhebliche Menge körnig-krystallinischer, dunkelbrauner Substanz aus, die nach dem Waschen mit Alkohol und mehrmaliger Krystallisation aus Aceton ebenfalls blassgelbe Nadeln vom Schmelzp. 170°—171° lieferte.

Ausbeute 75% der angewandten p-Nitrophenoxylessigsäure.

Analyse.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\O-CH_2.CONHC_6H_5\end{cases}$:		Gefunden:
N	10,29	10,14 %.

Das p-Nitrophenoxylessigsäureanilid ist sehr wenig löslich in kaltem und heissem Alkohol. Wenig löslich in kaltem Benzol oder Aceton und auch in den kochenden Flüssigkeiten nicht reichlich.

Verwendet man zur Darstellung des p-Nitrophenoxylessigsäureanilids einfachheitshalber den unverseiften Aether der Säure und kocht denselben längere Zeit rückfliessend mit Anilin, so erhält man zwar dasselbe Anilid, jedoch in sehr viel geringerer Ausbeute.

Para-amidophenoxylessigsäureanilid,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\O-CH_2\,.\,CONHC_6H_5\end{cases}.$$

15 Grm. p-Nitrophenoxylessigsäureanilid wurden in der Wärme in Aceton gelöst, die berechnete Menge Zinn und Salzsäure zugefügt und auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang rückfliessend im Kochen erhalten. Nach dieser Zeit gab eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Fällung mehr. Zunächst wurde das Aceton auf dem Wasserbade abdestillirt, die gelbe wässrige Lösung vom überschüssigen Zinn abfiltrirt und in der Kälte mit Natronlauge übersättigt. Blassgelbe, fast weisse, kleinkrystallinische Flocken schieden sich in reichlicher Menge aus. Diese wurden von Aether leicht aufgenommen. Die hellgelbe Aetherschicht wurde abgehoben, getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb ein hellgelber, dicker Syrup zurück, der in der Kälte glasig-amorph erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur aber sofort wieder zähflüssig wurde. Ich habe wiederholt umsonst versucht, durch Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Reduction einen im rohen Zustande direct krystallisirenden Amidokörper zu erhalten. Reduction in der Kälte bei grosser Verdünnung und bei Mitanwendung verschiedener Lösungsmittel, wie auch Reduction mit Zink und Salzsäure lieferten stets einen hellgelb bis braungelb gefärbten, dicken Syrup. Beim Verreiben mit etwas verdünnter Salzsäure erstarrte der hellgelbe Syrup sofort zu einer fast weissen, krystallinischen Masse, die sich in kochendem Wasser mit Zurücklassung einer ganz geringen Menge harziger, dunkel gefärbter Substanz leicht löste. Die Lösung wurde durch Filtration vom Harz befreit. Beim Erkalten schieden sich aus derselben in reichlicher Menge derbe, ziemlich lange, leicht grünstichige Nadeln aus. Die Nadeln, die sich als stark chlorhaltig erwiesen und offenbar das salzsaure Salz des p-Amidophenoxylessigsäureanilids waren, wurden in kochendem Wasser gelöst, und die warme Lösung in eiskalte, verdünnte Natronlauge gegossen. Sofort schieden sich schneeweisse, flockig-krystallinische Nädelchen in reichlicher Menge aus. Diese wurden abfiltrirt und zweimal aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so lange,

farblose, spiessige Nadeln vom Schmelzp. 103°—104°. Nochmaliges Lösen der Krystalle in Benzol und Zugabe von Petroläther bis zur beginnenden Trübung brachte eben solche lange, farblose Nadeln vom nunmehr unveränderlichen Schmelzpunkt 104°—105°.

Analyse:

Berechnet für $C_6H_4\langle^{NH_2}_{O-CH_2-CONHC_6H_5}$:		Gefunden: 1.	2.
C	69,42	69,58	69,21 %
H	5,78	6,00	5,85 „
N	11,56	11,88 %	—

Das Paramidophenoxylessigsäureanilid löst sich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem. Leicht löslich in warmem Benzol, unlöslich in Petroläther.

Acetyl-p-amidophenoxylessigsäureanilid,

$$C_6H_4\langle^{NH(COCH_3)}_{O-CH_2-CONHC_6H_5}.$$

Verreibt man den bei der Reduction des Nitrophenylessigsäureanilids oben erwähnten, zunächst entstehenden, hellgelben Syrup mit Essigsäureanhydrid, so erstarrt derselbe unter starker Erwärmung zu einer trocknen, gelblichweissen, krystallinischen Masse. Diese wurde mit Eisessig gekocht, worin sie sich nur langsam löste. Beim Erkalten schieden sich aus der hellgelben Lösung ziemlich grosse, glänzend-weisse Blättchen in reichlicher Menge ab. Abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet, zeigten dieselben den festen Schmelzp. 204°—205°.

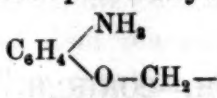
Behandelt man das reine, bei 104°—105° schmelzende Amidophenoxylessigsäureanilid in derselben Weise mit Essigsäureanhydrid, so erhält man ebenfalls schon nach einmaliger Krystallisation das völlig reine, bei 240°—205° schmelzende Acetylderivat.

Analyse:

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_3$:		Gefunden:
C	67,61	67,74 %
H	5,63	5,31 „
N	9,86	9,88 „.

Das Acetyl-p-amidophenoxylessigsäureanilid ist so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in heissem. Am besten, obwohl auch nicht reichlich, wird es von kochendem Eisessig gelöst.

p-Amidophenoxylessigsäure,



P. Fritsche[1]) hat seiner Zeit versucht, die p-Nitrophenoxylessigsäure mit Zinnchlorür zu reduciren. Es ist ihm indessen nicht gelungen, der Amidosäure habhaft zu werden, und er gelangt zu der Schlussfolgerung, dass die p-Amidophenoxylessigsäure sehr unbeständig und in Wasser unlöslich sei.

Sehr leicht und in quantitativer Ausbeute gewinnt man die p-Amidophenoxylessigsäure durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure.

10 Grm. p-Nitrophenoxylessigsäure wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure versetzt. Damit die Säure aus der verdünnten, alkoholischen Lösung nicht auskrystallisirt, wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach zweistündigem Digeriren auf dem Wasserbade gab eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr, es war also keine unveränderte Nitrosäure mehr vorhanden. Die schwach gelblich gefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelzinn abfiltrirt, und das klare Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt. Das saure, anfangs farblose Filtrat färbte sich bei starker Concentration gelblich-grün, wurde dickflüssig und begann an den Rändern der Schale Krystalle abzusetzen. Es wurde nun vom Wasserbade genommen. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem einheitlichen Krystallkuchen. Dieser wurde durch Abpressen von noch anhaftender Mutterlauge befreit. Die zurückbleibende Krystallmasse war fast rein weiss.

Ausbeute 90% vom angewandten Nitrokörper.

Die Krystalle lösten sich leicht in warmem Alkohol; auf Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung schieden sich

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 294.

feine, farblose, lange Nadeln aus. Sie wurden abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Die Prüfung mit Silbernitrat ergab starken Chlorgehalt. Somit lag offenbar das erwartete salzsaure Salz der p-Amidophenoxylessigsäure vor. Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt. Sofort schied sich ein hell röthlich-weisses, schweres, sandiges Krystallpulver aus. Dasselbe löste sich bei andauerndem Kochen in Wasser und schied sich beim Erkalten der Lösung in blassgelben, derben Nadeln bis Prismen aus. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser führte schliesslich zu weissen, derben Nadeln oder auch Prismen. Der Schmelzpunkt der Krystalle liess sich nicht bestimmen, da sie beim Erwärmen nur langsam verwittern, ohne zu schmelzen. Wenigstens habe ich bis 312° erhitzt, ohne dass sich der Körper verflüssigt hätte. Dagegen schmilzt er bei stärkerem Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt schliesslich ohne Zurücklassung von Asche.

Analyse:

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\O-CH_2-COOH\end{matrix}$:		Gefunden:
C	57,48	57,64 %
H	5,38	5,48 „.

Die Substanz habe ich vor der Verbrennung bei 150° bis zum constanten Gewicht getrocknet, da sie mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt.

Die p-Amidophenoxylessigsäure ist unlöslich in Aether, so gut als unlöslich in kaltem und heissem Alkohol und ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. Von Eisessig wird sie bei andauerndem Kochen gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten offenbar verändert in Gestalt feiner, weisser, büschlig gruppirter Nädelchen aus. Diese lösen sich nunmehr leicht in warmem Wasser, krystallisiren daraus aber wieder als derbe, weisse Nadeln oder Prismen, die völlig das Aussehen der unveränderten p-Amidophenoxylessigsäure haben, bei 312° noch nicht schmelzen und in kochendem Wasser wieder schwerlöslich sind. Es scheint somit, dass die durch Kochen mit Eisessig veränderte p-Amidophenoxylessigsäure durch Umlösen aus Wasser wieder regenerirt wird. Dies beruht vermuthlich

auf der Bildung eines in Wasser nicht beständigen essigsauren Salzes.

Ein Versuch, direct den p-Nitrophenoxylessigsäureäthylester in derselben Weise zu reduciren wie die p-Nitrophenoxylessigsäure, verlief ganz so wie die oben beschriebene Reduction der Säure, und erhielt ich in sehr guter Ausbeute das schön krystallisirte salzsaure Salz der p-Amidophenoxylessigsäure. Der Ester wird somit während der Reduction zugleich verseift

Das Ammoniaksalz der p-Amidophenoxylessigsäure erhielt ich durch Lösen der Amidosäure in wenig concentrirtem Ammoniak; auf Zugabe von Alkohol zur ammoniakalischen Lösung schieden sich farblose, feine, glänzende Nadeln in reichlicher Menge aus. Abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet, zeigten die Nadeln den festen Schmelzpunkt 201°—202°. Sie schmelzen sehr charakteristisch mit plötzlicher, lebhafter Gasentwicklung.

Analyse:

Berechnet für $C_6H_4\langle^{NH_2}_{O-CH_2-COOH}; NH_3$:	Gefunden:
N 15,21	14,94 %.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht lölich. Auch in verdünntem Alkohol löst es sich schon in der Kälte sehr erheblich.

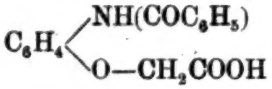
Das salzsaure Salz der p-Amidophenoxylessigsäure, das bei der Darstellung dieser Säure schon kurz erwähnt wurde, entsteht leicht beim Auflösen derselben in kalter verdünnter Salzsäure. Wird die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade abgedunstet, so bleibt eine weisse, krystallinische Masse zurück, die sich in warmem Alkohol leicht und farblos löst. Auf Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung scheiden sich feine, lange, farblose Nadeln aus. Diese wurden abfiltrirt, mit Äther ausgewaschen und über Aetzkali getrocknet.

Analyse:

Berechnet für $C_6H_4\langle^{O-CH_2-COOH}_{NH_2; HCl}$:	Gefunden:
C 47,17	47,51 %
H 4,91	4,96 „.

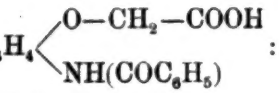
Das salzsaure Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Unlöslich in Aether und Benzol.

Benzoyl-p-amidophenoxylessigsäure,



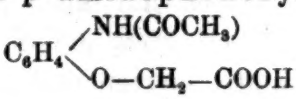
P-Amidophenoxylessigsäure wurde in ziemlich verdünnter Natronlauge gelöst, etwas Benzoylchlorid zugegeben und geschüttelt. Fast momentan bildete sich ein dicker, weisser, fast krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung der Benzoësäure mit Wasser mehrmals ausgekocht. Weitaus der grösste Theil blieb ungelöst als weisses, krystallinisches Pulver zurück. Es wurde abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich aus der farblosen Lösung kleine, büschlig gruppirte Nädelchen aus. Mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, zeigten die Nädelchen den Schmelzpunkt 194° bis 195°, doch erweichten sie zuvor stets schon bei 188°. Wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol änderte hieran nichts.

Analyse:

Berechnet für  :		Gefunden:
C	66,43	66,67 %
H	4,79	4,74 „ .

Benzoyl-p-amidophenoxylessigsäure ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

Die Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure,



wird ebenfalls am leichtesten nach der Methode von Schotten-Baumann erhalten. p-Amidophenoxylessigsäure, oder einfacher deren bei der Reduction der Nitro-Säure zunächst entstehendes salsaures Salz, wird in wenig ziemlich conc. Natronlauge gelöst und zu der Lösung unter Umschütteln und Wasserkühlung Esssigsäureanhydrid im Ueberschuss gegeben. Nach

kurzer Zeit erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem röthlich-weissen Krystallbrei, dem Natronsalze der Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure. Durch Zugabe von Wasser wird der Krystallbrei glatt gelöst. Versetzt man nun die filtrirte wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich die freie Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure unmittelbar als weisser Krystallbrei ab. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser erhält man sie in Gestalt langer, glänzender, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 175°—176°. Durch Einengen der Mutterlaugen lässt sich noch ein erheblicher Theil derselben Krystalle erhalten.

Die Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem. In kaltem Alkohol löst sie sich leicht, sehr leicht in heissem. Sehr wenig löslich in Benzol oder Aether. Ihr Natronsalz, das man am besten durch Zufügen von concentrirter Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung der Säure erhält, löst sich in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in langen, weissen Nadeln. In kaltem Wasser ist das Natronsalz leicht löslich, äusserst leicht in heissem.

In Folge der nahen Beziehungen der Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2(COOH)\\NH(COCH_3)\end{cases}$, zum Phenacetin, $C_6H_4\begin{cases}OCH_2(CH_3)\\NH(COCH_3)\end{cases}$, lag es nahe, dieselbe auf ihre therapeutische Wirksamkeit hin zu untersuchen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Acetyl-p-amidophenoxylessigsäure zwar antipyretische Eigenschaften besitzt, jedoch nicht in dem Maasse wie das Phenacetin.

An dieser Stelle sei es mir auch gestattet Herrn, Dr. A. Bischler, der mich seinerzeit auf die Bearbeitung dieses Gebietes hingewiesen hatte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Im Anschluss an diese Mittheilungen möge hier noch erwähnt sein, dass o-Nitrophenol sich dem Chloressigsäureester gegenüber genau so verhält wie p-Nitrophenol. Behandelt man o-Nitrophenolnatrium in trockenem Zustande in der vor-

stehend angegebenen Weise mit Chloressigsäureester, so erhält man den o-Nitrophenoxylessigsäureäthylester[1]) in quantitativer Ausbeute. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde der Ester in Gestalt hellgelber, langer, glänzender Nadeln vom Schmelzp. 46°—47° erhalten. Durch Erwärmen des Esters in conc. Alkali bis zur Lösung, oder noch besser beim Erwärmen desselben mit etwa 70procentiger Schwefelsäure, wird er glatt verseift. Die o-Nitrophenoxylessigsäure krystallisirt dann beim Erkalten aus der Schwefelsäure in hellgelben Nadeln aus. Einmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol genügt um, die o-Nitrophenoxylessigsäure als blassgelbe, fächerartig-gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 156° bis 157°[2]) zu erhalten.

Zürich, Universitätslaboratorium.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

X. Ueber Methylanthranilsäure und einige Chinazolinderivate;

von

G. Fortmann.

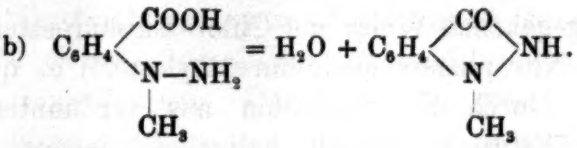
Vorliegende Untersuchungen wurden in der Absicht unternommen, eine alkylirte o-Amidobenzoësäure nach zwei Richtungen hin zu untersuchen:

I. Dieselbe in Nitroso- und Hydrazin-Verbindungen überzuführen und aus der letzteren ein substituirtes Anhydrid darzustellen.

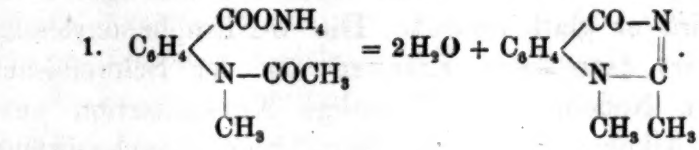
a) $C_6H_4\begin{cases}COOH\\N{-}NO\\|\\CH_3\end{cases} + 4H = H_2O + C_6H_4\begin{cases}COOH\\N{-}NH_2\\|\\CH_3\end{cases}$.

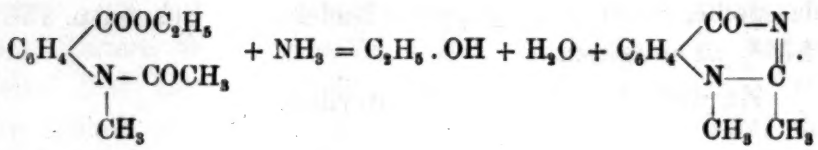
[1]) Vergl. R. Auwers, Ber. 27, 2802.

[2]) Dies. Journ. [2] 20, 283.

b) 

II. Dieselbe zur Darstellung von β-substituirten Chinazolinen, die noch sehr wenig bekannt sind, zu benutzen.

1. 

2. 

Als Ausgangsmaterial wurde die von Zacharias schon dargestellte Methyl-Anthranilsäure gewählt.

Methyl-Anthranilsäure.

Die Methyl-Anthranilsäure wurde von Zacharias[1]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Ammoniak auf o-Nitrosomethylamidobenzoësäureester gewonnen und nur unvollkommen untersucht. Um grössere Mengen der Säure darzustellen, wurde derselbe Weg eingeschlagen, den Griess[2]) zur Gewinnung der Aethyl-m-Amidobenzoësäure benutzte. Es wurden dementsprechend die berechneten Mengen in absolutem Alkohol gelöster Anthranilsäure (10 Grm.) und Aetzkali (4 Grm.) mit einer berechneten Mengen Jodmethyl (10 Grm.) zwei bis drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich am Boden des Gefässes weisse Krystalle aus, die sich bei näherer Prüfung als Jodkalium erwiesen. Die Lösung wurde deshalb filtrirt, und die Krystallmasse zur Entfernung von Jodkalium in einem geräumigen Becherglase mit Wasser von ca. 40° behandelt. Das Filtrat wurde zur Gewinnung der Methylanthranilsäure durch Ab-

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 449.
[2]) Ber. **5**, 1038.

destilliren von Alkohol weiter eingeengt, und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle zur völligen Entfernung des Jodkaliums ebenfalls mit Wasser von 40° behandelt. Nachdem auf diese Weise die ganze Masse vom Jodkalium befreit war, wurde das Waschwasser mit Aether ausgezogen, um etwa gelöste Methylanthranilsäure zurückzugewinnen, Zu diesem Zwecke wurde der von Hagemann[1]) konstruirte Extraktionsapparat mit gutem Erfolge benutzt.

Da, nach den bei der m-Amidobenzoësäure gemachten Beobachtungen, die Vermuthung nahe lag, dass sich neben der Monomethylanthranilsäure auch die Dimethylanthranilsäure gebildet haben könnte, wurde, um eine Trennung der beiden Säuren zu bewerkstelligen, wieder das von Griess[2]) angewandte Verfahren benutzt. Die Gesamtmenge der gebildeten Säuren wurde in das salzsaure Salz übergeführt, da sich bei Griess gezeigt hatte, dass die salzsaure Monoäthyl-m-amidobenzoësäure beim Erkalten fast vollständig ausgeschieden wurde, während die salzsaure Diäthyl-m-amidobenzoësäure in Lösung verblieb. Auch bei der Methylanthranilsäure gelang die Isolirung der Monomethylanthranilsäure vollkommen. Das aus der tiefbraunen, salzsauren Lösung beim Erkalten ausfallende salzsaure Salz der Monomethylanthranilsäure krystallisirt in Rhomboëdern von braunrother Farbe. Ein Versuch zur Reinigung des salzsauren Salzes durch Umkrystallisiren aus Wasser misslang vollkommen, da sich unter Abscheidung von Kohlendioxyd Methylanilin bildete; man musste sich daher auf die Reinigung der freien Säure beschränken. Diese wurde dadurch hergestellt, dass das salzsaure Salz vorsichtig in lauwarmem Wasser gelöst und bis zur Neutralisation mit Ammoniak versetzt wurde. Die ausfallende Säure zeigte zuerst noch eine gelbliche Farbe, die aber durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle und häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol in ein glänzendes Weiss überging. Nach vollständiger Reinigung erlangte der Körper einen konstanten Schmelzpunkt von 179°, während er schon bei 170° anfängt zu erweichen.

Analysen:

0,2192 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 767 Mm. Druck 17,3 Ccm. N = 9,33 % N.

[1]) Ber. 26, 1975. [2]) Das. 5, 1038.

0,2101 Grm. Substanz gaben bei 17° u. 757 Mm. Druck 17 Ccm. N = 9,35 % N.

0,2241 Grm. Substanz gaben 0,5224 Grm. CO_2 u. 0,1259 Grm. H_2O.

0,2237 Grm. Substanz gaben 0,5228 Grm. CO_2 u. 0,1254 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
N	9,27	9,33	9,35 %
C	63,57	63,58	63,74 „
H	5,97	6,24	6,23 „.

Die Säure lässt sich aus Alkohol, Ligroïn und Benzol umkrystallisiren. Löst man dieselbe in Säuren oder Alkalien, so entstehen beim Eindampfen keine Salze, sondern Zersetzungsprodukte. Aus einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak entsteht durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber ein schönes weisses Silbersalz, welches aber zu unbeständig ist, um analysirt werden zu können. Als ebenso unbeständig erwies sich das aus der ammoniakalischen Lösung vermittelst Chlorcalcium ausgefällte Calciumsalz. Dagegen wurde mittelst schwefelsaurem Kupfer aus derselben Lösung ein beständiges, grünes

Kupfersalz

erhalten. Nachdem das Salz einige Tage im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet war, ergab die angestellte Krystallwasserbestimmung folgendes Resutat:

0,2159 Grm. Substanz verloren, bei 115° getrocknet, 0,0122 Grm. von ihrem Gewicht = 5,65 % H_2O, berechnet wurden für 1 Mol. Wasser = 4,95 % H_2O.

Von dem trockenen Salz wurde nach der von Fresenius angegebenen Methode durch einfaches Glühen im Porzellantiegel und Oxydiren des entstandenen Kupferoxyduls mit Quecksilberoxyd eine Kupferbestimmung gemacht.

0,2037 Grm. Substanz gaben 0,0443 Grm. CuO = 17,34 % Cu.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	17,36	17,34 %.

Nitroso-methyl-Anthranilsäure.

Wird die Methylanthranilsäure in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrirt (11 Grm. : 5 Grm.) behandelt, indem letzteres in kleinen Mengen zu der mit Eis gut

gekühlten Säurelösung langsam zugesetzt wird, so erhält man sofort einen gelblichen Körper, der nach mehrmaligem Umkrytallisiren aus Benzol den Schmelzp. von 128° erlangt. Nach den folgenden Analysen hat der Körper die Zusammensetzung der Nitrosomethyl-Anthranilsäure:

0,1404 Grm. Substanz gaben bei 14° u. 760 Mm. Druck 18,6 Ccm. N.
0,1551 Grm. Substanz gaben bei 19° u. 747 Mm. Druck 21,8 Ccm. N.
0,1572 Grm. Substanz gaben 0,3074 Grm. CO_2 u. 0,0638 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
N	15,56	15,87	15,59 %
C	53,33	53,32 %	—
H	4,44	4,51 „	— .

Bemerkt sei noch, dass bei den Stickstoffbestimmungen wegen der leichten Abspaltbarkeit der Nitrosogruppe zwei grosse Kupferspiralen vorgelegt werden mussten, da im anderen Falle stets Stickoxyd im Eudiometer nachgewiesen werden konnte.

Die Säure ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, ziemlich leicht auch in Chloroform und Eisessig, schwerer in Ligroïn. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Benzol oder Wasser. Eine Lösung der Nitrosomethylanthranilsäure in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure ist grün gefärbt, in concentrirten Lösungen schlägt die Farbe in ein grünliches Gelb um; Eisessig bringt keine Farbenveränderung hervor. Auch in Alkalien ist die Säure in der Wärme löslich, doch hinterlassen alle diese Lösungen beim Eindampfen keine Salze, sondern nur Zersetzungprodukte.

Auch aus der amoniakalischen Lösung waren durch Ausfällen mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Silbernitrat oder Kupfervitriol keine beständigen Salze zu erhalten.

Es gelang nicht, trotz mehrfach abgeänderter Versuche, weder durch Einwirkung von alkoholischer noch von wässriger Salzsäure, die den von O. Fischer[1]) beschriebenen analoge p-Nitrosobase zu erhalten.

Reduction der Nitroso-methyl-Anthranilsäure.

Die Ueberführung der Nitrosomethylanthranilsäure in die Hydrazinsäure war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Bei

[1]) Ber. **19**, 2991 u. **20**, 1247; vergl. auch Ann. Chem **243**, 272.

der Reduction der Säure mit Zinnchlorür und Salzsäure trat vollkommene Zersetzung ein, während Schwefelwasserstoff die Säure völlig unverändert liess. Schliesslich gelang es durch Zinkstaub und Salzsäure, die Reduction herbeizuführen. Zu diesem Zwecke wurde eine verdünnte Lösung der Säure sehr langsam in eine durch Eis gut gekühlte Mischung von Zinkstaub und Salzsäure getröpfelt. Nachdem die ganze Menge der gelösten Säure in die Mischung eingetragen war, wurde das überschüssige Zink durch Soda ausgefällt und abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert und ausgeäthert.

Der nach Abdunsten des Aethers auskrystallisirende weisse Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol. Er wurde in Ligroïn gelöst und erlangte nach wiederholtem Umkrytallisiren einen konstanten Schmelzpunkt von 120°. Die Ausbeute war eine so geringe, dass nur eine Stickstoffbestimmung gemacht werden konnte. Auch späterhin ist es nicht gelungen, mehr von dem Körper darzustellen. Die Stickstoffbestimmung deutet jedoch auf die Hydrazinsäure hin.

0,0540 Grm. Substanz gaben bei 11° u. 759 Mm. Druck 7,6 Ccm. N = 16,17 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	16,87	16,76 %.

Acetyl-methyl-Anthranilsäure.

Zur Gewinnung dieser Säure wurden die molekularen Mengen Methylanthranilsäure (3 Grm.) und Essigsäureanhydrid (2 Grm.) in der Kälte zusammengebracht und bis zur völligen Lösung schwach erwärmt. Die Masse erstarrt nach langem Stehen zu einem weissen Krystallpulver, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von 186° erlangte. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2972 Grm. Substanz gaben bei 11° u. 734 Mm. Druck 18,8 Ccm. N.
0,1451 Grm. Substanz gaben 0,3316 Grm. CO_2 u. 0,0755 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,25	7,28 %
C	62,18	62,33 „
H	5,70	5,78 „ .

Die Acetyl-methyl-Anthranilsäure ist in absulutem Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, schwer dagegen in Aether und Benzol; am besten eignen sich zum Umkrystallisiren verdünnter Alkohol, Wasser oder Chloroform. Die Säure liefert weder Salze noch Ester; es konnte daher aus derselben kein α-sub-substituirtes Chianozolin[1]) dargestellt werden.

Benzoyl-Methylanthranilsäure.

Die berechneten Mengen in wasserfreiem Aether gelöster Methylanthranilsäure (2 Grm.) und mit demselben Medium verdünnten Benzoylchlorids wurden in der Kälte zusammengebracht.

Die Einwirkung geht am besten vor sich, wenn man das Benzoylchlorid langsam aus einem Tropftrichter unter beständigem Umschütteln in die gut gekühlte Säurelösung tropfen lässt. Nach kurzer Zeit fällt ein weisses Krystallpulver aus, das zur Entfernung der Methylanthranilsäure und salzsaurer Methylanthranilsäure mit verdünnter Salzsäure erhitzt wurde. Der in der Salzsäure ungelöst bleibende Rückstand wurde noch in der Hitze von der Lauge getrennt und besass nach dem Abpressen den Schmelzpunkt 159°, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol auf 161° erhöhte. Der blendend weisse Körper, der in Alkohol sehr leicht löslich ist, erwies sich nach der Analyse als Benzoylmethylanthranilsäure.

0,2281 Grm. Substanz gaben bei 20° u. 748 Mm. Druck 11,1 Ccm. N.
0,2011 Grm. Substanz gaben 0,5207 Grm. CO_2 u. 0,0945 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,49	5,48 %
C	70,59	70,62 „
H	5,10	5,22 „.

Wegen der allzu leichten Zersetzbarkeit der Säure war auch hier keine Veresterung möglich, ja sogar beim einfachen Lösen der Säure in Ammoniak trat schon völlige Zersetzung ein, sodass auch hier von einer Chinazolinbildung abgesehen werden musste.

[1]) Weddige, dies. Journ. 31, 124 u. a.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylanthranilsäure.

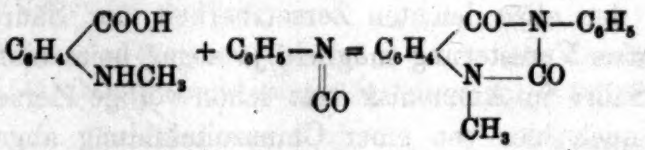
Die Säure wurde unter Benzol mit der berechneten Menge Phenylisocyanat (2 Grm.: 1,75 Grm.) behandelt. Man liess die Substanzen erst in der Kälte einige Zeit stehen und kochte dann kurz am Steigrohr auf. Nach dem Erkalten war der Geruch des Phenylisocyanats vollständig verschwunden, was auf eine völlige Umsetzung schliessen liess. Der aus der Lauge in weissen Nadeln sich ausscheidende Körper schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol, in dem derselbe sehr leicht löslich ist, constant bei 233°. Bei späteren Versuchen zur Herstellung des Körpers kam es häufig vor, dass sich das Gemenge von Methylanthranilsäure und Phenylisocyanat nicht völlig umsetzte. Man trennt dann die unzersetzte Methylanthranilsäure von dem neu entstandenen Umsetzungsprodukt durch einfaches Aufkochen mit Benzol, in welchem erstere ziemlich leicht, letzteres dagegen auch in der Wärme ziemlich schwer löslich ist.

Die Analysen ergaben folgende auf das α-Methyl-γ-phenyl-Diketochinazolin stimmenden Resultate:

0,1985 Grm. Substanz gaben bei 7° u. 769 Mm. Druck 18,4 Ccm. N.
0,2010 Grm. Substanz gaben 0,5279 Grm. u. 0,0909 Grm. H_2O.
0,2335 Grm. Substanz gaben 0,6124 Grm. u. 0,1026 Grm. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	1. Additionsprodukt:	2. Chinazolin:	1.	2.
N	10,37	11,11	11,38 %	—
C	66,67	71,43	71,63	71,53 %
H	5,19	4,76	5,02	4,88 „

Die Umsetzung ist also in folgender Weise vor sich gegangen:



Das entstandene Chinazolin ist ein indifferenter Körper. Derselbe ist unlöslich in Aether, ferner in Ammoniak und

Natronlauge, schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Das Chinazolin bildet keine Salze.

Einwirkung von Aethylisocyanat auf Methylanthranilsäure.

Die beiden Körper setzen sich beim Erhitzen mit Steigrohr nicht um, während im geschlossenen Rohr schon im Wasserbad völlige Zersetzung unter heftiger Entwicklung von Kohlendioxyd eintritt.

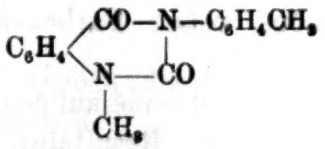
Einwirkung von Paratoluylcyanat auf Methylanthranilsäure.

Das p-Toluylcyanat wurde nach Hofmann[1]) aus p-Toluylcarbaminsäureester und Phosphorpentoxyd dargestellt.

Die Ausbeute ist eine so geringe, dass auch bei Anwendung von mehr als 100 Grm. des Esters noch nicht 1 Grm. des Cyanats erhalten wurde.

Die molekularen Mengen Methylanthranilsäure und Paratoluylcyanat wurden unter Benzol im geschlossenen Rohr im Wasserbad einige Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein gelblicher Körper aus, der aus Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirte und einen constanten Schmelzpunkt von 254° besass.

Die Verbrennung des nur in sehr geringer Menge erhaltenen Körpers ergab folgendes, auf das Chinazolin



stimmende Resultat:

0,1238 Grm. Substanz gaben 0,3280 Grm. CO_2 u. 0,0596 Grm. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
	1. Additionsprodukt:	2. Chinazolin:	
C	67,61	72,18	72,26 %
H	5,63	5,26	5,35 „.

[1]) Ber. 3, 656.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Methylanthranilsäure unter Einwirkung von Cyanaten leicht in Chinazoline übergeht, lag es nahe, auch einige Senföle mit dieser Säure in Reaction treten zu lassen. Es wurden hierzu das Phenyl-, Methyl- und Allylsenföl gewählt.

Besonders bemerkt sei noch, dass sich die Zersetzungs- und Zwischenprodukte sowohl der Methylanthranilsäure, als auch der Acetyl- und Benzoylanthranilsäure durch einen geradezu widerlichen Geruch auszeichnen, der, abgesehen von seiner unangenehmen Wirkung auf die Schleimhäute der Nase und Augen, auch noch einen krankhaften Zustand der Magenschleimhäute hervorruft.

Einwirkung von Phenylsenföl auf Methylanthranilsäure.

Wird die Methylanthranilsäure mit dem Senföl unter Benzol am Steigrohr oder auch im geschlossenen Rohr (auf 140°—150°) erhitzt, so findet keine Umsetzung statt; erhitzt man dagegen die molekularen Mengen der Säure (5 Grm.) und des Phenylsenföls (4,46 Grm.) unter Eisessig im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden lang auf 140°—150°, so bildet sich, wie sich nach der Analyse zeigte, das Chinazolin. Nach dem Erkalten zeigten sich in dem Rohr eine Menge gelber Krystalle, während sich der Eisessig gelblich-braun gefärbt hatte. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar.

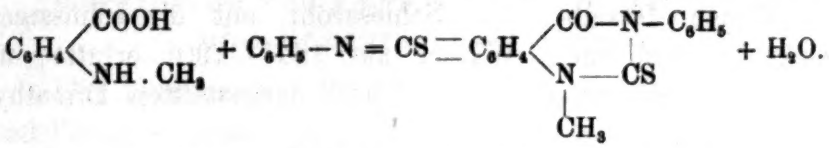
Der Körper bekam durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol eine schöne weisse Farbe und den constanten Schmelzp. 288°—289°.

Die Analysen ergaben folgende auf das α-Methyl-γ-phenyl-Thiodiketochinazolin stimmend Resultate:

0,1602 Grm. Substanz gaben 0,3938 Grm. CO_2 u. 0.0704 Grm. H_2O.
0,1197 Grm. Substanz gaben bei 10° u. 756 Mm. Druck 10,6 Ccm. N.
0,2443 Grm. Substanz gaben 0,2067 Grm. $BaSO_4$ = 11,97 % S.

	Berechnet:		Gefunden:
	1. Additionsprodukt:	2. Chinazolin:	
N	9,79	10,45	10,55 %
C	62,94	67,16	67,04 „
H	4,89	4,48	4,88 „
S	11,19	11,94	11,97 „.

Es war also Umsetzung eingetreten nach der Gleichung:



Salze des Chinazolins konnten nicht erhalten werden.

Einwirkung von Methylsenföl auf Methylanthranilsäure.

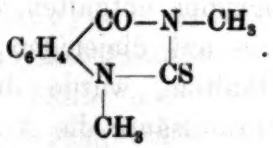
Die molekularen Mengen Methylanthranilsäure (3 Grm.) und Methylsenföl (1,45 Grm.) mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 140°—150° erhitzt, ergaben nach dem Abkühlen einen in gelblichen Nadelbüscheln sich ausscheidenden Körper, der bei 166° schmolz. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol erhielt der beim Reiben stark elektrische Körper eine blendend-weisse Farbe und einen constanten Schmelzpunkt von 186°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,2009 Grm. Substanz gaben bei 10° u. 745 Mm. Druck 23,8 Ccm. N.
0,1899 Grm. Substanz gaben 0,4060 Grm. CO_2 u. 0,0867 Grm. H_2O.
0,2986 Grm. Substanz gaben 0,3381 Grm. $BaSO_4$ = 15,55 % S.

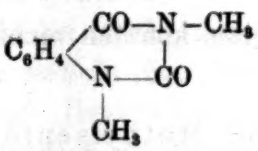
	Berechnet:		Gefunden:
	1. Additionsprodukt:	2. Chinazolin:	
N	12,50	13,59	13,90 %
C	53,57	58,25	58,31 „
H	5,36	4,85	5,07 „
S	14,29	15,53	15,55 „

Die Analysen ergeben die Zusammensetzung des Dimethyl-Thiodiketochinazolins:



Das Chinazolin lässt sich aus Benzol, Wasser oder Eisessig umkrystallisiren, es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Salze des Chinazolins konnten nicht erhalten werden.

Zur Aufklärung der Constitution des Körpers wurde eine Menge desselben im Schiessrohr mit überschüssigem Quecksilberoxyd unter Wasser auf 180°—190° erhitzt, um auf diese Weise zu dem von Abt[1]) dargestellten Dimethyldiketochinazolin:



zu gelangen.

Nach dem Erkalten des Rohres zeigte es sich, dass eine völlige Umsetzung stattgefunden hatte, denn die hellgelbe Farbe des Quecksilberoxyds war einem dunklen, schmutzigen Braun gewichen. Da nach Abt das Dimethyldiketochinazolin in heissem Wasser löslich ist, wurde die ganze Masse in ein Becherglas gespült, zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt. Nach dem Abkühlen schieden sich im Filtrat feine, weisse Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser einen constanten Schmelzp. von 151°—152° erlangten, also mit dem Abt'schen Körper, der bei 151° schmilzt, identisch sind.

Einwirkung von Allylsenföl auf Methylanthranilsäure.

Lässt man Allylsenföl unter Benzol auf Methylanthranilsäure einwirken, so tritt keine Umsetzung ein, wird dagegen Eisessig als Lösungsmittel angewandt, so erhält man nur Zersetzungsprodukte.

Um festzustellen, ob die Cyanate und Senföle auch auf diejenigen mono-substituirten Anthranilsäuren, welche Säureradicale in der Amidogruppe enthalten, dieselbe condensirende Wirkung ausüben, wie auf diejenigen, welche ein Alkyl in der Amidogruppe enthalten, wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anthranilsäure die Acetylanthranilsäure und durch Einwirkung von Benzoylchlorid die Benzoylanthranilsäure hergestellt und der Einwirkung der Cyanate und Senföle unterworfen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 149.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Acetyl- und Benzoylanthranilsäure.

Die berechneten Mengen Acetylanthranilsäure (2 Grm.) und Phenylisocyanat (1,33 Grm.) wurden unter Benzol mehrere Stunden lang am Steigrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich ein weisser Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzp. 175° erlangte.

Die Analyse zeigte, dass sich das Additionsprodukt des Phenylisocyanats und der Acetylanthranilsäure gebildet hatte und ergab folgende procentualische Zusammensetzung des Körpers:

0,1536 Grm. Substanz gaben bei 9° u. 748 Mm. Druck 12,6 Ccm. N.
0,1782 Grm. Substanz gaben 0,4218 Grm. CO_2 u. 0,0783 Grm. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
	1. Chinazolin:	2. Additionsprodukt:	
N	10,00	9,39	9,71 %
C	68,57	64,43	64,56 „
H	4,28	4,69	4,88 „.

Das entsprechende Benzoylderivat schmilzt bei 165°.

Analyse:
0,2019 Grm. Substanz gaben bei 10° u. 755 Mm. Druck 13 Ccm. N.
0,1562 Grm. Substanz gaben 0,4010 Grm. CO_2 u. 0,0681 Grm. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
	1. Chinazolin:	2. Additionsprodukt:	
N	8,19	7,77	7,66 %
C	73,69	70,00	70,02 „
H	4,09	4,44	4,84 „.

Durch Aethylisocyanat konnte weder bei der Acetyl-, noch bei der Benzoylanthranilsäure eine Einwirkung erzielt werden, da in der Kälte oder beim Erhitzen am offenen Steigrohr keine Umsetzung stattfindet, während im geschlossenen Rohr schon beim Erhitzen im Wasserbade völlige Zersetzung unter heftiger Entwicklung von Kohlendioxyd eintritt.

Was die

Einwirkung des Phenylsenföls

auf die Acetyl- und Benzoylanthranilsäure anbetrifft, so konnte hier selbst bei höherem Erhitzen im geschlossenen Rohr keine Umsetzung erzielt werden.

Es hat sich also gezeigt, dass die in der Amidogruppe Alkoholradicale enthaltenden monosubstituirten Anthranilsäuren verhältnissmässig leicht in Chinazolinderivate übergeführt werden können, während die, Säureradicale in der Amidogruppe enthaltenden Anthranilsäuren mit den Cyanaten Additionsprodukte geben. Durch die Senföle erfolgt keine Umsetzung.

Leipzig, 1895.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XV. R. Walther: Dinitril-phenylhydrazone und deren Umlagerungsprodukte.

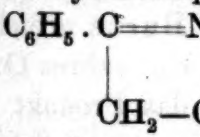
Die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dinitrile entstehenden Condensationsprodukte sind fast durchweg nicht als wahre Oxime, sondern als Umlagerungsprodukte derselben anzusprechen. Burns erhielt aus Acetonitril und salzsaurem Hydroxylamin ein wahres Oxim, welches er als solches bestimmen konnte, da das Produkt beim Behandeln mit conc. Salzsäure Hydroxylamin regenerirte. Dem Diacetonitril ähnlich verhalten sich Benzoacetodinitril und p-Toluacetodinitril. Von diesen Ketoximen lagert sich dasjenige des Diacetonitrils schon beim Erhitzen mit Wasser in ein Isomeres um, Benzoacetonitril erleidet die intramolekulare Veränderung unter dem Einfluss von conc. Salzsäure, p-Toluacetonitril ergiebt dagegen überhaupt kein Isomeres. Die Reihe der übrigen, bis jetzt gewonnenen Dinitrile zeigt dagegen ein sehr interessantes, differentes Verhalten gegen Hydroxylamin. Dipropionitril, Benzopropiodinitril, Diphenacetonitril, Benzophenacetodinitril ergeben beim Zusammentritt der Componenten Condensationsprodukte, die sich als umgelagerte Körper aus primär entstandenen Oximen erweisen. Auffallend ist, dass Acetopropiodinitril mit Hydroxylamin nicht zusammentritt, obgleich die beiden Mutter-substanzen, für sich zu Dinitrilen verarbeitet, diese als gegen Hydroxylamin reaktionsfähige Körper ergeben.[1])

Das Oxim des Diacetonitrils, $\begin{matrix} CH_3C{=}NOH \\ | \\ CH_2 \,.\, CN \end{matrix}$, ist als Cyanacetoxim anzusprechen. Dem Isomeren hiervon wurde von Burns die Formel $\begin{matrix} CH_3 \,.\, C{=}{=}N \\ | \qquad\quad \diagdown O \\ CH_2{-}C{=}NH \end{matrix}$ zugelegt. Als Stütze für diese Ansicht diente der Umstand, dass aus dem isomeren Umlagerungsprodukte des Oxims von Benzoacetonitril, welches

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 81 u. f.

aus diesem unter dem Einfluss von heisser Salzsäure entsteht, unter Austritt von Ammoniak ein Ketoderivat sich bildet, welches sich als identisch erweist mit Phenylisoxazolon, das von Obregia auf anderem Wege erhalten und als Isoxazolon charakterisirt worden war. Burns folgerte hieraus, dass das umgelagerte Oxim als Imidoisoxazolon aufzufassen sei und ohne Zweifel entspricht dieser Formulirung die leichte Ersetzbarkeit eines Ammoniakrestes gegen Sauerstoff.[1])

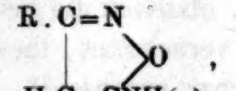
Im Gegensatz zu Burns legte Obregia der Ammoniakverbindung, die derselbe aus Cyanacetophenon und Hydroxylamin gewann, die Formel



bei. Mit dieser Auffassung als wahres Pyrazolon ist freilich das chemische Verhalten, d. i. die leichte Substitution von Sauerstoff für den Ammoniakrest nicht in Einklang zu bringen. Dieser Umstand bildet auch einen Einspruch gegen die Anschauung von M. Hanriot, welcher dem umgelagerten Derivat von Dipropionitril die Formel eines Amidomethyläthylisoxazols zuschreibt; in Analogie mit der isomeren Oximidoverbindung des Benzoacetonitrils sollte man auch hier bei der Dipropionitrilverbindung ein Imidisoxazolon annehmen, vielleicht ist den betreffenden Körpern eine tautomere Reactionsfähigkeit zuzuschreiben.[2])

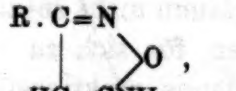
Es deriviren also die Verbindungen

nach Burns[3]):



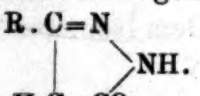
α-Imidoisoxazolone

nach Hanriot:



α-Amidoisoxazole

nach Obregia:



Pyrazolon.

[1]) Burns, dies. Journ. [2] 47, 120 u. f.

[2]) M. Hanriot, Bull. 5, 778.

[3]) Vergl. auch v. Rothenburg, Ber. 27, 1095 und hierzu E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 49, 504.

Es ist eine sehr naheliegende Schlussfolgerung, die Annahme zu machen, dass auch die Hydrazone der erwähnten Dinitrile ähnlichen intramolekularen Atomverschiebungen fähig seien, wie solche die Oximderivate zeigen, allein die Erfahrung ergab bis jetzt keinen Anhaltspunkt für diese Annahme.

Das Phenylhydrazon vom Diacetonitril und Benzoacetonitril, die gleichfalls von Burns dargestellt und untersucht wurden, geben mit kalter oder heisser Salzsäure nur Salze der Hydrazone, ohne dabei ihre Structur zu ändern.[1])

Immerhin musste der Umstand auffallen, dass das Phenylhydrazon aus Cyanacetophenon, welches eigentlich identisch sein sollte mit dem aus Benzoacetodinitril gewonnenen, mit letzterem in seinen Eigenschaften nicht übereinstimmte; so differiren z. B. die Schmelzpunkte beider Körper um 13°—14°. Allein diese Verschiedenheiten wurden nicht näher untersucht; es ist wohl anzunehmen, dass ebenso wie aus Cyanacetophenon und Hydroxylamin nicht das wahre Oxim, sondern direct das Umlagerungsprodukt desselben resultirt, auch bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieses Keton das isomerisirte Hydrazon sich bildet, im Gegensatz zu der Condensation von Benzoacetodinitril mit Phenylhydrazin, welche dann das wahre Hydrazon liefern würde.

Die Einwirkung von freiem Hydrazin auf Diacetonitril ergab complexe Resultate, indem stets 2 Mol. Diacetonitril in Reaction treten, wobei drei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4$ entstehen.[2])

Phenacetylbenzylcyanid und Benzoylbenzylcyanid — die dem Diphenacetonitril, resp. dem Benzophenacetodinitril entsprechenden Ketone — ergaben gegen Salzsäure in der Hitze beständige Phenylhydrazinderivate[3]); es wäre der Untersuchung werth, zu erforschen, ob die entsprechenden Imidoverbindungen, die sog. Dinitrile, dieselben oder isomere Hydrazone liefern.

Im Einklang mit der Formulirung der Oximabkömmlinge,

---

[1]) Burns, dies. Journ. [2] 47, 131.
[2]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 97.
[3] E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 114 u. 115.

wären die beständigen Phenylhydrazinkörper als 3-alkylirte 5-Imidopyrazolone oder als Amidopyrazole zu bezeichnen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden am Phenylhydrazinderivat des Diacetonitrils Constitutionsbestimmungen vorgenommen, indem a priori angenommen wurde, dass der gegen concentrirte Salzsäure auf dem Wasserbade beständige Körper schon die ringförmige Constitution besitze. Als Amidopyrazol musste das Produkt gegen verschiedene Reagentien in charakteristischer Weise reactionsfähig sein. Am nächstliegenden war der Versuch, salpetrige Säure zur Wirkung zu bringen. Es wurde deshalb das Phenylhydrazinderivat in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Natriumnitritlösung zu diazotiren versucht, doch schlugen hierauf vorgenommene Verkuppelungsversuche mit Anilinsalz vollkommen fehl. Ebenso misslangen die Versuche, mit molekularem Kupfer nach dem Verfahren von Gattermann eine eventuell doch vorliegende Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, es war hierbei nur eine ganz unbedeutende Stickstoffentwicklung zu beobachten. Bei diesen Ansätzen wurden jedoch stets gewisse Mengen einer in gelb gefärbten Nädelchen krystallisirenden Substanz isolirt, welche sich als eine Nitrosoverbindung erwiesen, die weiter unten erwähnt werden wird.

Die Wirkung gasförmiger salpetriger Säure auf die absolut alkoholische Lösung der Substanz verläuft ziemlich glatt. Während der Operation färbt sich der Alkohol tief orangeroth, eine Probe der Lösung gab beim Erhitzen keine Gasentwicklung, beim Verdünnen der gekochten wie nicht erhitzten Solution mit Wasser kommt eine rothe Krystallmasse zur Ausfällung, die aus heissem Alkohol oder Benzol in herrlichen, carmoisinrothen, glänzenden Prismen auskrystallisirt; dieselben schmelzen bei 195°—196° zu einer leuchtend grünen Flüssigkeit, welche Farbe beim Erkalten wieder in Roth zurückschlägt.

0,2655 Grm. Substanz gaben 0,1205 Grm. H_2O u. 0,5777 Grm. CO_2.
0,1121 Grm. Substanz gaben bei 750 Mm. Druck u. 10° 26 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O$:	Gefunden:
C	59,45	59,34 %
H	4,95	5,04 „
N	27,72	27,35 „.

Das minderwerthige Resultat der Stickstoffbestimmung muss auf die grosse Schwerverbrennlichkeit der Substanz zurückgeführt werden. Der Nitrosokörper löst sich leicht in Alkali mit hellgelber Farbe, er wird auf Zusatz von Essigsäure unverändert ausgeschieden, mit überschüssiger Salzsäure erfolgt keine Ausscheidung.

Die Analyse lässt erkennen, dass nur ein Nitrosokörper vorliegt, es ist wohl ausgeschlossen, dass eine eventuelle Aminform des Hydrazons in dieser Weise mit salpetriger Säure reagire. In der Form als Imid kann sowohl diese Gruppe als auch die Methylengruppe als Angriffsstelle für die salpetrige Säure dienen. Die Liebermann'sche Reaktion konnte nicht erzielt werden, und dieser Umstand deutete darauf hin, dass eine Isonitrosoverbindung vorliegt. Wird das Nitrosoderivat in conc. Salzsäure gelöst oder mit verdünnter Säure erhitzt, so geht dasselbe unter Abspaltung von Ammoniak in eine Ketoverbindung über. Diese Ueberführung gelingt sehr glatt beim Einschluss des Körpers mit alkoholischer Salzsäure bei 120°. Man erhält das Ketoderivat aus verdünntem, heissem Alkohol oder aus Benzol als orangefarbige, schöne Nadeln, die bei 150° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkalien mit braunroter Farbe, der Körper besitzt also einen ausgeprägt saueren Charakter. Er ist in Wasser schwer, in Alkohol, heissem Eisessig und Aether dagegen leicht löslich. Er ist mit dem Produkt identisch, das bei den früher erwähnten Diazotirungsversuchen stets in geringer Menge erhalten wurde.

0,1260 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 751 Mm. Druck 22,5 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
N	20,7	20,94 %.

Dieses Nitrosoderivat musste nach der angenommenen Constitution für die Muttersubstanz als Imidomethylphenylpyrazolon identisch sein mit dem Knorr'schen 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.[1]) Nach Knorr'scher Vorschrift dargestelltes Vergleichspräparat erwies sich in seinem Aeusseren als vollkommen gleich mit dem obigen Nitrosokörper; Knorr giebt den Schmelzpunkt zu 157° an, allerdings

[1]) Knorr, Ann. Chem. **238**, 185.

mit dem Hinzufügen, dass letzterer durch geringe Verunreinigung beträchtlich herabgedrückt werde. Es ist nicht gelungen, diesen erhöhten Schmelzpunkt zu erreichen, doch beweisen die nachstehenden Versuche die Identität beider Körper in vollstem Masse. Die Methylengruppe in dem Imidopyrazolon zeigt sich also reaktionsfähiger als das Imid, doch wird dieses durch den Eintritt des Salpetrigsäurerestes beweglich, so dass dessen Austauch gegen Sauerstoff besonders leicht gelingt.

Bei Wasserbadtemperatur sublimirt das Nitrosopyrazolon langsam. Seine Natronsalzlösung wird mit conc. Natronlauge flockig ausgefällt. Die Silber-, Blei- und Baryumsalze — durch doppelte Umsetzung der Ammoniakverbindung erreichbar — sind braungelb bis braunroth gefärbt.

Beim Behandeln der Eisessiglösung des Körpers mit conc. Salpetersäure wird die Isonitrosogruppe zur Nitrogruppe oxydirt und es resultirt das Phenylmethylnitropyrazolon in wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 127° mit allen, dem Knorr'schen Produkt eigenthümlichen Eigenschaften. Durch Reduction in Eisessiglösung mit Zinkstaub wird die Ueberführung des Nitrosokörpers in das Amidopyrazolon erreicht, welches noch in Lösung mit Benzaldehyd versetzt, sofort in die Benzylidenverbindung übergeht, die orangeroth krystallisirt und den Schmelzp. 183°—184° zeigt. Wird dagegen die Amidoverbindung in Eisessiglösung mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht die Rubazonsäure, die in prächtigen dunkelrothen Prismen vom Schmelzp. 180° krystallisirt.

An der Identität des vorliegenden Isonitrosokörpers mit dem Knorr'schen Methylphenylisonitrosopyrazolon kann also nicht gezweifelt werden und es scheint somit, beim Zusammenfassen aller Daten, als erwiesen, dass das Phenylhydrazon des Diacetonitrils vom Schmelzp. 97° Imidomethylphenylpyrazolon sei.

Der Versuch, die Imidogruppe darin gegen Sauerstoff umzutauschen und das Pyrazolon zu gewinnen, drängte sich von selbst auf, die grosse Labilität dieses Imids in der Isonitrosoverbindung sprach für eine leichte Durchführbarkeit dieser Möglichkeit, jedoch gelang der Austausch nicht; es zeigt somit das Imid eine gleichgrosse Beständigkeit wie das Sauerstoff-

atom des Pyrazolons. Beim Kochen der Verbindung mit Schwefelsäure vom Siedepunkt circa 170°, beim Einschluss mit conc. Salzsäure auf 180°—200° wurde die erwartete Umsetzung nicht erreicht, gleichfalls nicht bei Einwirkung von Alkali. Bei den Säureansätzen zeigte sich als Resultat der Einwirkung ein in derben Prismen krystallisirender Körper vom Schmelzp. 111°—116°. Die Ausbeute an demselben war besonders gut, wenn das Phenylhydrazinderivat des Diacetonitrils mit alkoholischer Salzsäure bei 120° während ca. 3 Stunden erhitzt wurde. Nach dem Verdampfen des Alkohols etc. und erfolgtem Uebersättigen des Rückstandes mit Ammoniak kann die vorhandene Krystallmasse mit heissem verdünnten Alkohol oder ebenso gut mit Wasser aufgenommen werden. Beim Abkühlen dieser Lösungen setzen sich derbe, wasserhelle, nur schwach milchig getrübte Prismen vom Schmelzp. 116° ab. Aus Benzollösungen setzen sich besonders gut ausgebildete Krystalle ab. Dieselben werden von Säuren leicht, jedoch nicht von Alkalien zur Lösung gebracht.

0,1634 Grm. Substanz gaben bei 14° u. 758 Mm. Druck 34,1 Ccm. N.
0,1930 Grm. angewandte Menge gaben 0,1175 Grm. H_2O und 0,4890 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,36	69,09 %
H	6,36	6,76 „
N	24,27	24,48 „.

Diese Zahlen berechnen sich auf die summarische Formel $C_{10}H_{11}N_3$, d. i. auf ein Isomeres des Phenylhydrazons vom Diacetonitril. Dieses überraschende Ergebniss ist dahin zu interpretiren, dass im Körper vom Schmelzpunkt 97°, aus Diacetonitril und Phenylhydrazin, das wahre Phenylhydrazon

$$\begin{array}{l} CH_3 . C{=}N . NHC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2CN \end{array}$$

zu sehen ist, dass dagegen in dem Umlagerungsprodukt, das mit wässrigen Säuren bei höherer Temperatur, mit alkoholischer Salzsäure bei 120° erreicht wurde, 1-Phenyl-3-Methyl-5-Imid-pyrazolon,

$$\begin{array}{l} (3)CH_3 . C{=}N \\ \qquad\quad | \qquad\quad \rangle N . C_6H_5(1), \\ \qquad H_2C{-}CNH(5) \end{array}$$

vorliegt.

Als Abkömmling des Phenylmethylpyrazolons dokumentirt sich der Körper schon durch seine physikalischen Eigenschaften, seine Löslichkeit in heissem Wasser und durch seine Krystallform, die derjenigen der derben Pyrazolonkrystalle täuschend ähnlich ist. Mit salpetriger Säure behandelt giebt dieser Körper vom Schmelzp. 116° das Isonitrosoderivat vom Schmelzp. 150°, dieses Reagens hatte demnach bei seiner Einwirkung auf das Diacetonitrilphenylhydrazon vom Schmelzp. 97° primär eine Umlagerung desselben in den Pyrazolonkörper bewirkt.[1])

Dresden, im Februar 1897.

---

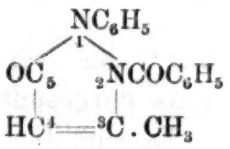
[1]) Versuche zur näheren Erforschung der Constitution der aus Benzoacetodinitril und anderen Dinitrilen, sowie aus den Cyanketonen gewonnenen, noch wenig erforschten Phenylhydrazone sind von mir veranlasst. E. v. Meyer.

Zur Constitution der Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons;

von

Fr. Stolz.

Die Einwirkung eines Säurechlorids auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon wurde zuerst von Nef[1]) untersucht. Er behandelte das Pyrazolon mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach der Methode von Schotten-Baumann und erhielt so wie auch durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyrazolonsilber ein Phenylmethylbenzoylpyrazolon vom Schmelzp. 75°, dem er die Constitution eines 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolons



zuschreibt. Nef gründet seine Auffassung auf die Bildungsweise der Benzoylverbindung aus Pyrazolonsilber durch Benzoylchlorid. Nach Nef ist nämlich im Silberphenylmethylpyrazolon das Silber in Stellung 2 an Stickstoff gebunden, weil, wie er[1]) angiebt, durch Stehenlassen von Silberpyrazolon mit Jodmethyl nur Antipyrin gebildet wird. Nun entsteht aber nach Knorr[2]) durch Einwirkung von Jod auf Silberphenylmethylpyrazolon Bisphenylmethylpyrazolon. Nach dieser Reaction könnte man annehmen, dass das Silber die Stellung 4 im Pyrazolonring einnehme. Es ist aber ein Schluss weder in dem einen noch dem andern Sinne berechtigt.

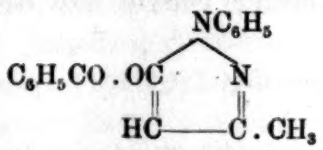
Nach meinen Beobachtungen führt weder die Umsetzung des Jodmethyls mit Pyrazolonsilber glatt zum Antipyrin, noch auch die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Pyrazolonsilber ausschliesslich zu dem Benzoylpyrazolon vom Schmelzp. 75°.

Diese Reactionen bedürfen noch einer eingehenden Untersuchung, ehe man aus ihnen Schlüsse auf die Constitution der in Frage kommenden Verbindungen herleitet.

---

[1]) Ann. Chem. 266, 125. [2]) Das. 238, 168.

Der von Nef befürworteten Formel des Benzoylphenylmethylpyrazolons, welche auch Knorr[1]) für die richtige hielt, stellte von Rothenburg[2]) die nachstehende



gegenüber, derzufolge die Verbindung ein Sauerstoffester der Phenolform des Pyrazolons wäre. Seine Auffassung hat aber von Rothenburg nicht begründet.

Kürzlich hat Autenrieth[3]) einige Säurederivate des Bisphenylmethylpyrazolons, die Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonsäureverbindung, beschrieben, lässt es aber unentschieden, ob sie Abkömmlinge der Phenol- oder der Iminform des Bisphenylmethylpyrazolons sind.

Auch Himmelbauer[4]) hat verschiedene Säurederivate des Phenylmethylpyrazolons dargestellt, die er sämmtlich als 2-Säurederivate auffasst. Es sind dies die Methyl- und Aethylkohlensäureester des Pyrazolons, sowie ein Acetyl- und Benzolsulfonsäurederivat.

Dass die Nef'sche Formel des Benzoylphenylmethylpyrazolons unrichtig ist und auch den neuen Verbindungen Himmelbauer's nicht die Constitution eines 2-Säurederivats des Phenylmethylpyrazolons zukommt, sondern dass in diesen Verbindungen thatsächlich die Sauerstoffester, also 5-Derivate des Pyrazolons vorliegen, glaube ich nachstehend nachweisen zu können.

1. Das Benzoylphenylmethylpyrazolon, dessen Constitution in Frage steht, vereinigt sich, wie ich gefunden habe, leicht mit Jodmethyl zu einem Jodmethylat, welches beim Erwärmen mit verdünntem Alkali glatt in Antipyrin, Benzoësäure und Jodwasserstoff zerfällt. Wäre die von Nef angenommene

---

[1]) Ber. 28, 705. Nach seinen neuesten Untersuchungen, Ann. Chem. 293, 42, scheint Knorr die Nef'sche Constitutionsformel nicht mehr für richtig zu halten.

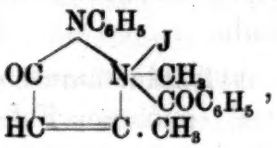
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 164.

[3]) Ber. 29, 1659.

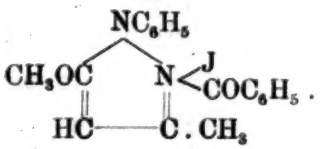
[4]) Dies. Journ. [2] 54, 177 ff.

Constitution richtig, so müsste dem Jodmethylat eine der beiden Formeln zugeschrieben werden:

I.



II.

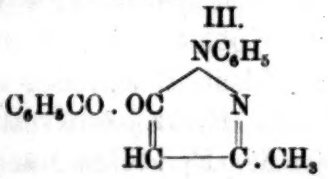


Formel I würde voraussetzen lassen, dass ein Säureamid Halogenalkyl am Stickstoff anlagern könne. Dies ist noch nie beobachtet worden, und bei einem Versuch, an das dem „1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon" vergleichbare Benzoylmethylanilin Jodmethyl zu addiren, wurde die Gesammtmenge des angewandten Benzoylmethylanilins unverändert wiedergewonnen. Die Berechtigung jener Voraussetzung ist also nicht gegeben.

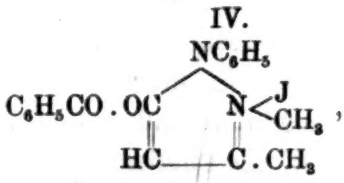
Formel II würde die Entstehung des Antipyrins unter der spaltenden Wirkung des Alkalis nicht erklären können.

Kommt dagegen dem Benzoylphenylmethylpyrazolon die Formel III zu,

III.



IV.

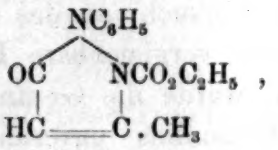


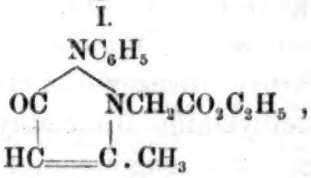
so ergiebt sich ohne Weiteres für das Jodmethylat die Formel IV, welche die beobachtete Umwandlung der Verbindung in Antipyrin als Nothwendigkeit erkennen lässt. Daraus ergibt sich somit für das Benzoylphenylmethylpyrazolon vom Schmelzp. 75° die Constitution eines Sauerstoffesters.

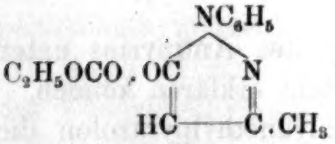
2. Es ist bekannt, dass Antipyrin (-1-Phenyl-2-alkyl-3-methyl-5-pyrazolen) mit Eisenchlorid und mit salpetriger Säure characteristische Reactionen gibt, die den isomeren 1-Phenyl-3-methyl-5-alkyloxypyrazolon fehlen. Ferner sind die Antipyrine leicht in Wasser, aber schwer in Aether und in Ligroïn löslich. Wenn nun Derivate des Phenylmethylpyrazolons gefunden werden, die in ihren Reactionen den Alkyloxyverbindungen, nicht aber dem Antipyrin entsprechen, so wird man dieselben demgemäss classificiren müssen. Folglich sind die von Himmelbauer erhaltenen Säurederivate des Pyrazolons als Analoge

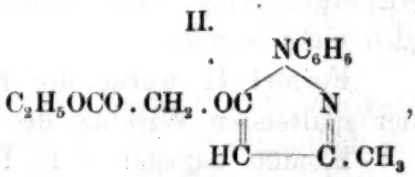
der Alkyloxyderivate als Sauerstoffester aufzufassen, denn sie sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Aether und Ligroin und geben weder mit Eisenchlorid noch mit salpetriger Säure die Reactionen der Antipyrinreihe.

3. Auch der Vergleich der Alkylkohlensäureester des Phenylmethylpyrazolons mit den um CH_2 reicheren Estern der Phenylmethylpyrazolon-2-essigsäure I und der Phenylmethylpyrazol-5-oxyessigsäure II









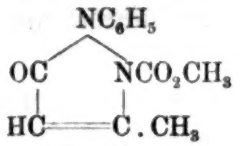
führt dazu, die Alkylkohlensäureester Himmelbauer's als Sauerstoffester aufzufassen, denn diese Kohlensäureester entsprechen in ihren Eigenschaften: Löslichkeit, Reactionen mit Eisenchlorid und salpetriger Säure, den Pyrazol-5-oxyessigestern; sie unterscheiden sich aber von den Pyrazolon-2-essigsäurestern, die als Derivate der Iminform in Wasser löslich sind und die bekannten Reactionen des Antipyrins geben. Die Pyrazol-5-oxyessigsäureester bilden sich bei der Umsetzung von Pyrazolonnatrium mit Chloressigester, während man die Pyrazolon-2-essigsäuren durch Addition von Halogenessigäther an 5-Alkyloxypyrazol und nachfolgendes Abspalten der Alkylgruppe erhält.

4. Von Himmelbauer[1]) wird die Beobachtung, dass der Methylkohlensäureester des Pyrazolons beim Erhitzen oder Destilliren im Vacuum (mit ca. 41 Procent der Theorie) in Antipyrin übergeht unter gleichzeitiger Bildung von Methoxypyrazol, zu Gunsten der Auffassung jenes Esters als 2-Derivat gedeutet. Ich habe indess gefunden, dass sich sowohl das *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol* als auch das

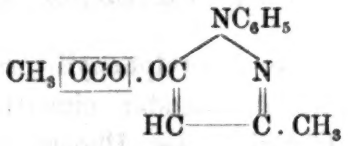
[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 186.

1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol beim Erhitzen (3 Stunden auf 250°) in die entsprechenden *2-Derivate*[1]) *umlagern*, ein Verhalten, das der Umlagerung des p-Methoxychinaldins in n-Methylchinaldon[2]) entspricht. Obige Reaction des Pyrazolonkohlensäureester lässt ebenfalls auf ihre Constitution als 5-Derivate schliessen; denn die Thatsache, dass die Umlagerung des 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazols ebenfalls ca. 40 Procent der Theorie an Antipyrin lieferte, spricht dafür, dass die Kohlensäureester zuerst in 5-Alkyloxypyrazole und sekundär in Antipyrine übergehen.

Die Ausbeute an Homoantipyrin[3]) aus dem 5-Aethoxypyrazol ist bedeutend geringer als die an Antipyrin; in beiden Fällen wurde nebenbei die Bildung von Phenylmethylpyrazolon constatirt. Umgekehrt geht Homoantipyrin bei 250° nicht in Aethoxypyrazol und ebensowenig Antipyrin in Methoxypyrazol über.[4]) Es ist nun sehr unwahrscheinlich, dass eine Verbindung folgender Constitution



beim Erhitzen 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol liefert; somit bleibt für das Phenylmethylpyrazolonmethylcarbonat nur die Auffassung als Sauerstoffester



übrig.

Was bisher von der Constitution des Benzoylphenylmethylpyrazolons und der Pyrazolonkohlensäureester gesagt worden, gilt auch von allen andern Säurederivaten des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons und des Bisphenylmethylpyrazolons: sie sind sämmtlich als Sauerstoffester aufzufassen. Hierher gehören das Benzoylphenylmethylbrompyrazolon, das Benzoylphenyl-

---

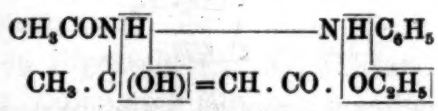
[1]) Diese Reaction spricht gegen die Auffassung des Antipyrins als Phenolbetaïn. Ann. Chem. **293**, 30.

[2]) Conrad u. Limpach, Ber. **20**, 956.

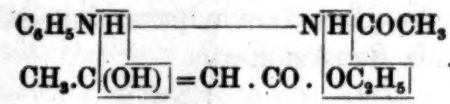
[3]) Ann. Chem. **293**, 3. Anm. [4]) Das. S. 30.

dimethylpyrazolon und das Dibenzoylphenylmethylpyrazolon von Nef[1]), das Acetyl- und das Benzolsulfonphenylmethylpyrazolon, wie auch das Phenyldimethylpyrazolonmethylcarbonat von Himmelbauer[2]), das Bis-phenylmethylbenzoylpyrazolon von Nef[1]) und von Autenrieth, sowie die Acetyl- und die Benzolsulfonsäureverbindung des Bisphenylmethylpyrazolons.[3])

Wenn es bis jetzt auf keinerlei Weise gelungen ist, 2-Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons darzustellen, so wirft sich die Frage auf, ob derartige Körper überhaupt existenzfähig sind.[4]) Zur Beantwortung dieser Frage, die schon Himmelbauer bei den Condensationsversuchen mit Phenylcarbazinsäureester[5]) in Angriff genommen hat, habe ich verschiedene Versuche ausgeführt. Diesen Versuchen, die jedoch ebensowenig wie der Himmelbauer's zu einem positiven Resultat führten, lag die Idee zu Grunde, dass die Säurederivate des Phenylhydrazins, wenn sie sich mit Acetessigäther condensiren lassen, zu den gesuchten 2-Säurederivaten des Phenylmethylpyrazolons führen müssten, nach folgendem Schema:



oder



Es zeigte sich, dass Acetylphenylhydrazin und Acetessigäther für sich nicht aufeinander einwirken, wohl aber bei Zuhilfenahme der Chloride des Phosphors. Als Reactionsprodukte liessen sich isoliren:

1. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon
2. 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon

---

[1]) Ann. Chem. 266, 126 ff.

[2]) Dies. Journ. [2] 54, 205, 207, 208.

[3]) Ber. 29, 1659.

[4]) Die Beständigkeit vom Dibenzoyl-s-methylphenylhydrazin, Tafel, Ber. 18, 1741, und vom 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolidon, Knorr u. Duden, Ber. 26, 105, scheinen für die Existenzfähigkeit vom 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon zu sprechen.

[5]) Dies Journ. [2] 54, 184.

3. Diacetylphenylhydrazin
4. $C_{18}H_{18}N_4O$.[1])

Die Acetylgruppe wird somit bei der Condensation abgespalten und in ein anderes Molekül Acetylphenylhydrazin übertragen. Ein Acetylphenylmethylpyrazolon war nicht aufzufinden.

Ein ähnliches Resultat wurde erzielt, als Formylphenylhydrazin unter denselben Bedingungen mit Acetessigäther condensirt wurde. Erhalten wurden so 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon und ein orangegelber Körper vom Schmelzp. 180°, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Bei der Condensation von Benzoylphenylhydrazin mit Acetessigäther wurde 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon und Dibenzoylphenylhydrazin neben einer minimalen Menge 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon isolirt; die Gegenwart von Benzoylchlorid war durch den Geruch wahrzunehmen. Ein Benzoylphenylmethyl-pyrazolon konnte nicht aufgefunden werden. Wenn das Nef'sche Benzoylphenylmethylpyrazolon vom Schmelp. 75° das 2-Benzoylpyrazolon wäre, so hätte dieses bezw. das 1-Phenyl-2-benzoyl-5-methyl-3-pyrazolon hier entstehen und sich auch isoliren lassen müssen; denn das Benzoylpyrazolon von Nef ist unter den eingehaltenen Bedingungen ziemlich beständig. Benzoylmethylanilin, Benzoylphenylhydrazin und 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolidon, unter denselben Bedingungen in Toluol mit Phosphortrichlorid behandelt, konnten fast in der ganzen Menge der angewandten Substanz unverändert zurückgewonnen werden.

Experimenteller Theil.

Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-benzoyloxypyrazols.[2])

Das Benzoylphenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 75°) verbindet sich mit Jodmethyl zu einer gut krystallisirenden Verbindung, wenn man es mit Jodmethyl in einem indifferenten Lösungsmittel wie z. B. Benzol erwärmt. Es verhält sich

---

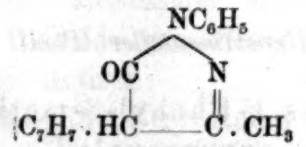
[1]) Von Friedel u. Combes, Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 115, aus Diacetylphenylhydrazin mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt.

[2]) Ann. Chem. **293**, 45 schon erwähnt.

also ganz ähnlich wie die Alkyläther des Phenylmethylpyrazolons.[1]) Zur Darstellung dieses Jodmethylats wurden 10 Grm. Benzoylpyrazolon, 6 Grm. Jodmethyl und 10 ccm. Benzol 10 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten war an Stelle der ursprünglich klaren, farblosen Lösung eine hellbräunliche Krystallmasse, die abgesaugt, mit Benzol und dann mit Aether gewaschen wurde. So wurden farblose Nadeln erhalten, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, sehr leicht in Chloroform, nicht in Aether und Benzol löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Erwärmt man die wässrige Lösung des Benzoylpyrazolonjodmethylats mit verdünnter Natronlauge, so zerfällt es glatt in Antipyrin, Jodwasserstoff und Benzoësäure. Zur Analyse wurde es mit titrirter chlorfreier Natronlauge gekocht und dann zurücktitrirt. Das Jod wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt.

Gefunden: JH = 30,84 %, Benzoësäure = 29,52 %.
Berechnet: JH = 30,47 „ , Benzoësäure = 29,05 „.

Als *1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon* beschreibt Himmelbauer[2]) einen Körper vom Schmelzp. 134°—136°, den er durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine wässrig-alkalische Lösung des Phenylmethylpyrazolons erhalten hat. Dieser Körper besitzt nicht die ihm zugeschriebene Constitution eines 2-Benzylderivats, sondern er ist identisch mit dem schon zweimal entdeckten *1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon*[3]),



Auch hat diese Verbindung im Gegensatz zu Himmelbauer's Angaben sowohl saure wie basische Eigenschaften; letztere sind weniger, erstere mehr ausgeprägt, indem sich das

---

[1]) Ber. 28, 636; Ann. Chem. 293, 13.
[2]) Dies. Journ. [2] 54, 205.
[3]) Höltzcke, Inaug.-Dissert., Göttingen 1891. Walker, Amer. Chem. Journ. 16, 442.

Benzylpyrazolon vom Schmelzp. 136° leicht in Sodalösung auflöst, namentlich bei Gegenwart von etwas Alkohol.

Das bisher noch nicht beschriebene

1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon

wurde auf folgende Weise dargestellt:

17 Theile Phenylmethylpyrazolon und 12 Theile Benzylchlorid wurden 12 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Schmelze wurde mit viel Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Kochsalz gesättigt und das 2-Benzylpyrazolon mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Benzols erstarrte das Benzylpyrazolon zur Krystallmasse, die aus Essigäther umkrystallisirt wurde. Man erhält den Körper so in grossen wohlausgebildeten Krystallen, die durch Waschen mit Aether farblos werden.

Das 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon schmilzt bei 119°; es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Aether und in kaltem Wasser. Von heissem Wasser erfordert es etwa 100 Theile zur Lösung; beim Abkühlen krystallisirt es daraus in farblosen Spiessen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse:

Zuerst über P_2O_5 und dann bei 90° getrocknet, verlor die Substanz 6,7 % H_2O, berechnet 6,8 %.

Die wasserfreie Substanz gab: C=77,2, H=6,3, N=11,0 %.

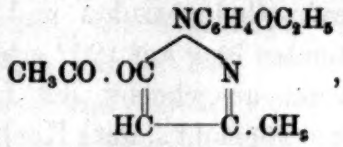
Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O$: C=77,27, H=6,06, N=10,6 %.

In verdünntem Alkohol gelöst, wird das 2-Benzylpyrazolon durch Eisenchlorid roth gefärbt; in schwach saurer Lösung wird es durch Nitrit grün. Gegen Permanganat ist es in der Kälte beständig und giebt, mit Natrium und absolutem Alkohol behandelt, die Pyrazolinreaction nicht. Es hat nur basische, aber keine sauren Eigenschaften und giebt mit Salzsäure ein krystallisirendes Chlorhydrat; aus der salzsauren Lösung wird durch Alkali die freie Base krystallinisch gefällt.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phenylmethylpyrazolon erhielt Himmelbauer[1]) das ölige *1-Phenyl-3-methyl-5-acetoxypyrazol* (von Himmelbauer als 2-Acetylpyrazolon beschrieben). Denselben Körper habe ich schon früher dar-

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 207.

gestellt, indem ich technisches Pyrazolon, in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelte. Aus dem p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon[1]) erhält man unter diesen Bedingungen eine krystallisirende Verbindung, das *1-p-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-acetoxypyrazol*[2]),



das aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 76° krystallisirt. Es gelingt aber leicht, aus dem Phenylmethylpyrazolon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine krystallisirende Acetylverbindung zu erhalten, nämlich das

1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolon.

1 Theil technisches Pyrazolon wurde in 5 Theilen Essigsäureanhydrid gelöst, 1 Theil entwässertes Natriumacetat zugegeben und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen, dann von etwas Harz abgegossen und das Acetylpyrazolon ausgeäthert. Die nach dem Verdunsten des Aethers und der Essigsäure zurückbleibende Krystallmasse wurde auf Thontellern getrocknet, hierauf in Aether gelöst, durch Ligroïn Verunreinigungen gefällt und die filtrirte Lösung verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus 40procent. Alkohol mit Hülfe von Thierkohle und dann aus Wasser wurde die Acetylverbindung rein in farblosen Prismen vom Schmelzp. 58° erhalten.

Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96	13,2 %.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolon ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger leicht in Wasser und Ligroïn. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit Leichtigkeit, schwerer in Säure. Durch Kochen mit

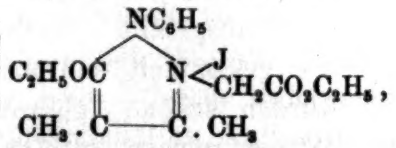
[1]) Ber. 25, 1664.

[2]) Analyse: N = gefunden 10,71 %; berechnet 10,77 %.

Natronlauge wird es nicht verseift, wohl aber durch Kochen mit Salzsäure unter Rückbildung von technischem Pyrazolon (nachgewiesen durch den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Eisenchlorid und salpetrige Säure).

Die Verseifung durch Kochen mit Salzsäure erscheint auffällig; doch ist dies kein vereinzelter Fall, da auch das 1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolon[1]), das ähnlich constituirte Condensationsprodukt des Phenylmethylpyrazolons mit Acetessigäther[2]), sowie das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon von Nef, Schmelzp. 116°—117°[3]), durch Kochen mit Salzsäure gespalten werden unter Rückbildung von Phenylmethylpyrazolon, bezw. von p-Amidophenylmethylpyrazolon.

Zu den verschiedenen Säurederivaten des Phenylmethylpyrazolons, die Himmelbauer[4]) beschrieben hat, fügt er noch zwei Essigsäuren des 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolons, von denen die eine die Pyrazolon-2-essigsäure, die andere die Pyrazolon-4-essigsäure sein soll. Beweise für seine Auffassung liegen nicht vor. Nach meinen Untersuchungen ist die von Himmelbauer für 2-Acetsäure gehaltene Pyrazolonessigsäure die 4-Essigsäure und umgekehrt die als 4-Acetsäure angesprochene Säure die 2-Essigsäure. Letztere Säure habe ich auf demselben Wege darstellen können, wie die *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-essigsäure*, nämlich durch Einwirkung von Brom- oder Jodessigäther auf das entsprechende 5-Aethoxypyrazol; man erhält dabei zuerst das Jodalkylat,



welches bei der Behandlung mit Alkali zur *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-essigsäure* verseift wird. Ausser dieser Bildungsweise spricht noch Folgendes für die Auffassung als 2-Essigsäure. Der Methylester dieser Säure ist als Derivat

---

[1]) D.R.P. Nr. 61794.
[2]) Ann. Chem. 238, 182.
[3]) Ber. 28, 705, Anm. 3.
[4]) Dies. Journ. [2] 54, 177.

der Iminform in Wasser leicht löslich, während der Ester der isomeren Säure in Wasser unlöslich ist. Letzterer giebt auch als Carboxylderivat des 1-Phenyl-3, 4, 4-trimethyl-5-pyrazolons mit Natrium und Alkohol reducirt die Knorr'sche Pyrazolinreaction[1]), während der wasserlösliche Ester der Phenyldimethylpyrazol-2-essigsäure dies nicht thut. Ich habe ausserdem die dritte mögliche Essigsäure des 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolons, die *1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazol-5-oxyessigsäure*, dargestellt unter Benutzung der Vorschrift vom D.R.P. Nr. 84142. Dabei entsteht gleichzeitig die 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon-4-essigsäure, bezw. ihr Ester.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-essigsäure.

10 Theile 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol und 11 Theile Jodessigsäureäthylester wurden 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsprodukt mit Wasser und zur Entfärbung mit schwefliger Säure versetzt, dann nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt und dafür gesorgt, dass die Reaction stets alkalisch blieb. Hierauf wurde eine kleine Menge ungelöstes Aethoxypyrazol mit Aether ausgeschüttelt und die filtrirte alkalische Lösung mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt. Von dem entstandenen schmierigen Niederschlag wurde nach einigem Stehen die Lauge abgegossen und der Niederschlag mit 5procent. Salzsäure ausgezogen. Aus der filtrirten salzsauren Lösung wurde durch vorsichtigen Zusatz von gepulverter Krystallsoda die Pyrazolon-2-essigsäure ausgefällt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Säure gesammelt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. So wurden schöne, glänzende Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind; die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Die Pyrazolon-2-essigsäure löst sich in Säure wie in Alkalien; sie schmilzt bei 205°—207° unter Aufschäumen. Mit salpetriger Säure giebt sie grüne Färbung wie Nitrosoantipyrin; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt; in Soda gelöst, ist die Säure gegen Permanganat in der Kälte beständig. Eine

[1]) Ber. 26, 100.

Titration der Phenylmethylpyrazolon-2-essigsäure mit Normalalkali ergab ein Molekulargewicht von 232,5, berechnet 232.

Analyse:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
N	12,06	12,4 %.

Der *Aethylester* der Pyrazolon-2-essigsäure wurde sowohl direct aus dem Reactionsprodukt als aber durch Aetherificiren der freien Säure gewonnen. Im ersten Falle wurde die Reactionsmasse mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung mit Soda übersättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der so erhaltene Ester wurde zur Reinigung in das Pikrat übergeführt, dieses zweimal aus Wasser umkrystallisirt und dann mittelst Soda und Benzol der freie Ester wiedergewonnen. Im zweiten Falle wurde die reine Pyrazolon-2-essigsäure (1 Theil) mit Alkohol (3 Theilen) und Schwefelsäure (2 Theilen) einige Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht, dann in Wasser gegossen, mit Soda übersättigt und der Ester mit Benzol extrahirt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn (Siedep. 100°—130°), worin er nicht leicht löslich ist, oder aus Solventnaphta wurde der Ester rein, in Nädelchen krystallisirt, erhalten.

Der Phenylmethylpyrazolon-2-essigsäureäthyläther schmilzt bei 118°; in Wasser ist er leicht löslich; die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth, mit salpetriger Säure grün; durch Pikrinsäure wird sie, wenn nicht zu verdünnt, gefällt. Das Pikrat des Pyrazolon-2-essigsäureäthylesters schmilzt bei 135° unscharf.

Versuche, von dieser Pyrazolon-2-essigsäure durch Kohlensäureabspaltung zum Antipyrin zu kommen, waren ohne Erfolg. Beim Erhitzen spaltet die Säure zwar Kohlendioxyd ab, aber es wurde weder beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck noch bei der Vacuumdestillation Antipyrin gewonnen.

1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigsäure.

Diese Säure wird erhalten durch Verseifen aus dem Aethylester. Letzterer wurde nach der im D.R.P. Nr. 84142 gegebenen Vorschrift dargestellt. Eine Lösung von 100 Theilen Phenylmethylpyrazolon in 250 Theilen absoluten Alkohols wird mit einer Lösung von 14 Theilen Natrium in 250 Theilen absoluten Alkohols versetzt und dazu 80 Theile Chloressig-

säureäthylester gegeben. Man kocht, bis neutrale Reaction eingetreten, dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestillirt. Der Rückstand erstarrt zur Krystallmasse; durch Umkrystalliren aus Ligroïn erhält man den *1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-oxyessigsäureäthyläther* rein in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 47°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
N	10,77	11,2 %.

Der Phenylmethylpyrazol-5-oxyessigäther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien, löslich in verdünnter Säure, unlöslich in Alkali.

Zur Verseifung wird der Pyrazol-5-oxyessigäther in verdünntem Alkohol gelöst, mit Natronlauge versetzt und eine Stunde lang auf dem Waserbad digerirt; dann wird der Alkohol verjagt, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden, da die Pyrazol-5-oxyessigsäure dadurch wieder gelöst wird. Man lässt zur vollständigen Abscheidung der Säure stehen, filtrirt dann ab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Die Pyrazol-5-oxyessigsäure krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen; sie schmilzt bei 158°.

Bei der Titration mit Normalalkali wurde ein Molekulargewicht von 232,5 gefunden, berechnet 232.

Analyse:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
C	62,07	62,1 %
H	5,17	5,2 „
N	12,06	12,29„ .

Die Phenylmethylpyrazol-5-oxyessigsäure ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem und leicht in Alkohol löslich; auch von Aether wird sie aufgenommen. Von Alkalien wird sie leicht gelöst, ziemlich leicht auch von Mineralsäure. In Soda gelöst ist die Pyrazol-5-oxyessigsäure gegen Permanganat in der Kälte beständig, im Gegensatz zur 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-essigsäure und

zur 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-essigsäure. Die freie Säure und ihre Ester geben keine Reaction mit salpetriger Säure und mit Eisenchlorid. Mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt liefert die Pyrazol-5-oxyessigsäure 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Erwärmt man den Ester der Pyrazol-5-oxyessigsäure mit Jodmethyl, so erhält man ein Jodmethylat, das beim Behandeln mit Natronlauge Antipyrin liefert. Durch Einwirkung von Natrium und absolutem Alkohol wird die Pyrazol-5-oxyessigsäure reducirt und giebt die Knorr'sche Pyrazolinreaction.[1])

Den *Methylester* der Pyrazol-5-oxyessigsäure erhält man ebenso wie den Ester der Pyrazolon-2-essigsäure durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Er ist dem Aethylester sehr ähnlich und schiesst aus Ligroïn in farblosen Krystallen an, die bei 78° schmelzen.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon-2-essigsäure.

Diese Säure ist zuerst von Himmelbauer[2]) durch Kochen einer alkalischen Lösung von Phenyldimethylpyrazolon mit chloressigsaurem Natrium dargestellt, aber als Phenyldimethylpyrazolon-4-acetsäure beschrieben. Ich habe diese Säure nach derselben Methode gewonnen wie die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-essigsäure, nämlich durch Einwirkung von Bromessigäther auf 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-äthoxypyrazol.[3]) Zu dem Zweck wurden 20 Grm. Aethoxypyrazolbase mit 16,5 Grm. Bromessigsäureäthylester 12 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser und überschüssiger Natronlauge zur Verseifung eine Stunde lang auf dem Wasserbad digerirt, dann abgekühlt und etwas unverändertes Aethoxypyrazol mit Aether ausgeschüttelt. Die filtrirte alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, solange ein Niederschlag entstand; dieser wurde abgesaugt und aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren war die Säure rein; sie schmolz wasserfrei gegen 215° unter Aufschäumen. Himmel-

[1]) Ber. 26, 100.

[2]) Dies. Journ. [2] 54, 212.

[3]) Dargestellt aus Methylacetessigsäureäthylester und Phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung; vergl. Ber. 28, 632. Krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt bei 60°.

bauer giebt 190° als Schmelzpunkt an. Auch ein nach den Angaben Himmelbauer's dargestelltes Präparat zeigte nach dem Ausziehen mit Aether, zur Entfernung der isomeren, leicht löslichen Säure, und Umkrystallisiren denselben hohen Schmelzpunkt.

Durch Titriren mit Normalalkali wurde das Molekulargewicht der bei 110° getrockneten Säure = 246,9 gefunden; berechnet 246.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
C	63,41	63,3 %
H	5,69	5,8 „
N	11,38	11,4 „.

Die Phenyldimethylpyrazolon-2-essigsäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in gestreiften Prismen oder Blättchen, die Krystallwasser enthalten; bei 110° wird die Säure wasserfrei. In Soda gelöst ist sie gegen Permanganat einige Zeit beständig. Mit Natrium und Alkohol behandelt giebt sie die Knorr'sche Pyrazolinreaction nicht.

Der *Methylester* der 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon-2-essigsäure wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei die Lösung klar blieb, und der Ester mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Benzols erstarrt der hinterbleibende Rückstand krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Essigäther-Ligroïn erhält man den Ester in schönen, glänzenden Prismen, die Krystallessigäther zu enthalten scheinen. Nach vorsichtigem Trocknen auf dem Wasserbad schmilzt der Ester bei 112°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
N	10,77	10,77 %.

Der Phenyldimethylpyrazolon-2-essigsäuremethylester ist in Alkohol und Benzol sehr leicht, in Wasser und Essigäther leicht, schwer in Aether und Ligroïn löslich. Aus der heissen concentrirten, wässrigen Lösung scheidet er sich ölig aus, um sich beim Abkühlen wieder zu lösen. Mit Ferrocyanwasserstoffsäure giebt er ein schön krystallisirendes Salz.

Die

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon-4-essigsäure

ist von Himmelbauer[1]) dargestellt, aber als 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure beschrieben worden. Himmelbauer erhielt sie durch kurzes, 1 bis höchstens 2 Minuten langes Kochen einer alkalischen Lösung von Phenyldimethylpyrazolon mit der äquimolekularen Menge chloressigsauren Natriums. Himmelbauer giebt ausdrücklich an, dass bei längerem Kochen, 25—30 Minuten, keine Spur dieser leicht löslichen Säure entstehe, sondern sich ausschliesslich die isomere in Aether unlösliche Säure bilde. Ich kann diese Angabe nicht bestätigen. Nach meinen Beobachtungen entstehen nach halbstündigem Kochen beide Säuren neben einander, und zwar erhielt ich auf 10 Theile der schwer löslichen Säure 17,5 Theile der leicht löslichen, niederer schmelzenden Phenyldimethylpyrazolonessigsäure. Daraus scheint mir im Gegensatz zu Himmelbauer soviel hervorzugehen, dass eine Umlagerung der einen Säure in die andere durch das chloressigsaure oder nascirende oxyessigsaure Natrium nicht bewirkt wird.

Zur Darstellung der beiden Phenyldimethylpyrazolonessigsäuren habe ich den Angaben Himmelbauer's entsprechend folgendermassen verfahren: 19 Grm. Phenyldimethylpyrazolon wurden mit 23 Grm. Natronlauge (40° Bé.) in 40 Ccm. Wasser gelöst; zu der warmen Lösung wurden 10 Grm. Monochloressigsäure, in 10 Ccm. Wasser gelöst, unter Schütteln zugegeben und das Ganze eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt. Hierauf wurde abgekühlt, mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure unverändertes Phenyldimethylpyrazolon ausgefällt. Das Filtrat davon wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, solange dadurch ein Niederschlag hervorgerufen wurde. Dieser wurde nach einigem Stehen abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde er mit Aether übergossen und umgeschüttelt, wodurch die Phenyldimethylpyrazolon-4-essigsäure in Lösung ging, während die schwer lösliche Phenyldimethylpyrazolon-2-essigsäure ungelöst zurückblieb.

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 210.

Die Phenyldimethylpyrazolon-4-essigsäure, bezw. ihr Ester, entsteht auch, neben dem Ester der isomeren 1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazol-5-oxyessigsäure, wenn man auf eine alkoholische Lösung des Phenyldimethylpyrazolons Natriumäthylat und Chloressigsäureäther einwirken lässt unter Zugrundelegung der Vorschrift vom D.R.P. Nr. 84142. Da beide Ester in kaltem, verdünntem Alkali unlöslich sind, so lassen sie sich dadurch nicht trennen. Man kann aber die freien Säuren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser oder verdünntem Alkohol trennen: die Phenyldimethylpyrazol-5-oxyessigsäure ist schwerer löslich und krystallisirt zuerst aus. Sehr geeignet zur Trennung und Reinigung der Phenyldimethylpyrazolon-4-essigsäure von den beiden isomeren Säuren ist ihr Methylester. Da derselbe in Wasser nicht löslich ist, so kann er dadurch von dem wasserlöslichen Ester der Phenyldimethylpyrazolon-2-essigsäure befreit werden; der Ester der 5-Oxyessigsäure ist dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, während der schwerer lösliche Ester der 4-Essigsäure sich sehr schön aus Methylalkohol umkrystallisiren lässt.

Der *Methylester* der Phenyldimethylpyrazolon-4-essigsäure wurde nach der wiederholt angegebenen Methode durch zweistündiges Kochen der Säure mit Holzgeist und Schwefelsäure bereitet. Beim Eingiessen in Wasser scheidet er sich alsbald krystallisirt aus. Nach dem Uebersättigen mit Soda wird er abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man ihn in glänzenden Prismen; er schmilzt bei 143°, um 40° höher als die freie Säure.

Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
N	10,77	11,0 %.

Zur Verseifung wurde der Ester mit überschüssiger 4procent. Natronlauge bis zur Lösung auf dem Wasserbad digerirt, dann zur Neutralisation Kohlensäure eingeleitet, filtrirt, durch vorsichtiges Abdampfen der Methylalkohol verjagt und die freie Säure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde die Säure rein in Nadeln erhalten; sie schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 103°. Durch Titration mit Normalalkalilauge gefundenes Molekulargewicht = 268, berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3 + H_2O$: 264.

Der Beschreibung der Phenyldimethylpyrazolon-4-essigsäure von Himmelbauer habe ich nur wenig hinzuzufügen. Die Säure ist, in Soda gelöst, gegen Permanganat beständig; sie giebt, mit Natrium und Alkohol reducirt, die Knorr'sche Pyrazolinreaction.

1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazol-5-oxyessigsäure

erhält man nach demselben Verfahren, wie die 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigsäure.

19 Grm. Phenyldimethylpyrazolon wurden in 50 Ccm. absolutem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 2,3 Grm. Natrium in 50 Ccm. Alkohol versetzt, dann 12,2 Grm. Chloressigäther zugegeben und bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht. Der Alkohol wurde nun abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach wiederholtem Waschen mit verdünnter Natronlauge wurde der Aether abdestillirt, und die so erhaltenen Ester durch Erwärmen mit Natronlauge verseift. Durch verdünnte Schwefelsäure wurden die Phenyldimethylpyrazolonessigsäuren ausgefällt und hierauf aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Die schwerer lösliche Pyrazol-5-oxyessigsäure krystallisirt dann aus, während die Phenyldimethylpyrazolon-4-essigsäure[1]) in der Mutterlauge bleibt. Erstere wird gereinigt durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol; man erhält sie dann in Nadeln vom Schmelzp. 141°.

Titration der 1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazol-5-oxyessigsäure: Gefundenes Molekulargewicht = 244, berechnet: 246.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
C	63,41	63,63 %
H	5,69	5,7 „
N	11,38	11,5 „.

Diese Säure ist in Wasser schwer, leicht in Alkohol löslich; auch von Aether wird sie aufgenommen. Sie ist, in Soda gelöst, gegen Permanganat beständig und giebt, mit Natrium und Alkohol reducirt, die Pyrazolinreaction sehr schön.

[1]) Man gewinnt diese Säure aus der Lauge durch Eindampfen; sie wird gereinigt durch Ueberführen in den gut krystallisirenden Methylester.

Der *Methylester*, mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt, ist in fast allen organischen Solventien leicht löslich; aus niedrig siedendem Ligroïn krystallisirt er in Täfelchen vom Schmelzp. 55°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
N	10,77	10,9 %.

Condensation von Acetessigäther mit Acetylphenylhydrazin.

In der Absicht, zu einem 2-Acetylphenylmethylpyrazolon zu gelangen, wurde versucht, Acetessigäther mit Acetylphenylhydrazin zur Reaction zu bringen. Dabei zeigte sich, dass die genannten Körper beim Erhitzen für sich oder in Toluol mit oder ohne Chlorzink nicht auf einander einwirken; nur einmal entstand beim Erhitzen von Acetessigäther und Acetylphenylhydrazin mit Chlorzink (5 Stunden lang auf 160°—170°) in geringer Menge das Condensationsprodukt von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Acetessigäther, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, vom Schmelzp. 145°.[1])

Beim Kochen von Acetessigäther und Acetylphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid als Condensationsmittel in Toluol wurde nur Diacetylphenylhydrazin als Reactionsprodukt gewonnen. Leicht wirken aber die beiden genannten Substanzen auf einander ein in Toluol bei Gegenwart von Phosphortrichlorid oder von Phosphoroxychlorid. Es konnte jedoch aus dem Reactionsprodukt kein 1-Phenyl-2-acetylmethylpyrazolon isolirt werden, wohl aber 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, und 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon[2]), ferner Diacetylphenylhydrazin und der von Friedel und Combes[3]) beschriebene Körper $C_{18}H_{18}N_4O$ vom Schmelzp. 191°. Gewöhnlich wurde folgendermassen verfahren:

90 Grm. Monoacetylphenylhydrazin wurden in der Wärme in 78 Grm. Acetessigäther und 400 Ccm. Toluol gelöst und dazu auf dem Wasserbad unter Rühren 54 Grm. Phosphortrichlorid in 100 Ccm. Toluol im Laufe einer Stunde zufliessen

[1]) Ann. Chem. 238, 182.
[2]) Lederer, dies. Journ. [2] 45, 90.
[3]) Bull. [3] 11, 115.

gelassen; dann wurde noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad gerührt, wobei Chlorwasserstoff und Aethylchlorid entwichen. Das Reactionsprodukt bildet eine kaum gefärbte, firnissartige Masse. Nach dem Erkalten wurden 300 Ccm. Wasser zugegeben und damit gerührt, bis alles gelöst war; hierauf wurde im Scheidetrichter vom Toluol getrennt und die saure, wässrige Lösung unter guter Kühlung mit Natronlauge so weit neutralisirt, dass weder durch Alkali noch durch Säure eine Trübung eintrat, wodurch ein klebriger, weisser Niederschlag entstand; die Flüssigkeit reagirt dann auf Lackmus stark sauer. Die Lauge wurde nach einigem Stehen möglichst von dem Niederschlag getrennt, letzterer mit etwas Wasser gewaschen und dann einige Stunden lang mit kalter 4procent. Natronlauge gerührt. Dabei ging der Niederschlag grösstentheils in Lösung, zurück blieb ein körniges Pulver, das, aus Sprit umkrystallisirt, Krystalle lieferte, die bei 192° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit einem nach den Angaben von Friedel und Combes[1]) aus Acetylphenylhydrazin mittelst Essigsäureanhydrid dargestellten Präparat von $C_{18}H_{18}N_4O$. In die abfiltrirte alkalische Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein Niederschlag entstand, der abgesaugt und aus Sprit umkrystallisirt wurde. So wurden Blättchen erhalten, die bei 166° schmolzen; sie erwiesen sich durch Reaction und Ueberführung in Isoantipyrin als *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon.*[2]) Das mit Kohlensäure neutralisirte Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur ganz schwach sauern Reaction versetzt; es entstand ein Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch den Schmelzp. 127°, durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen salpetrige Säure als *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* erkannt wurde.

Aus dem Filtrat vom 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und aus der ursprünglichen mit Natronlauge abgestumpften Lauge konnte durch Aether noch eine geringe Menge technisches Pyrazolon ausgeschüttelt werden. Diese Flüssigkeiten wurden mit Soda alkalisch gemacht, mit Kochsalz gesättigt und mit

[1]) A. a. O.

[2]) Dieses Pyrazolon ist in Soda viel schwerer löslich als das technische Pyrazolon; durch Einleiten von Kohlensäure wird es aus der Sodalösung gefällt.

Chloroform extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde gereinigt durch Lösen in Wasser, Klarfiltriren und Eindampfen. Der so erhaltene Syrup krystallisirte beim Anreiben mit Essigäther. Durch Umkrystallisiren aus Essigäther wurden Täfelchen erhalten, die sich durch den Schmelzp. 107° — 108°, Löslichkeitsverhältnisse, Reactionen und durch die Analyse als *Diacetylphenylhydrazin* erwiesen.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C	62,5	62,4 %
H	6,25	6,4 „
N	14,58	14,8 „ .

Ausser den genannten vier Körpern: 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Diacetylphenylhydrazin und $C_{18}H_{18}N_4O$, konnte in der Reactionsmasse kein chemisches Individuum nachgewiesen werden; namentlich sprach nichts für die Anwesenheit eines 1-Phenyl-acetylmethylpyrazolons, auch wenn bei der Aufarbeitung zur Verhütung einer Verseifung an Stelle der Natronlauge Soda bei niedriger Temperatur angewandt wurde. Die beiden Pyrazolone und Diacetylphenylhydrazin wurden in annähernd gleichen Mengen erhalten, von $C_{18}H_{18}N_4O$ weniger. Aus der abgehobenen Toluollösung konnten auch nur die oben erwähnten Subsfanzen gewonnen werden.

Als bei einem Versuch an Stelle des Phosphortrichlorids Phosphorpentoxyd angewandt wurde, verlief die Reaction langsamer. Es konnte aber neben viel unverändertem Acetylphenylhydrazin in dem Reactionsprodukt das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon vom Schmelzp. 166° mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Condensation von Acetessigäther mit Formylphenylhydrazin.

27,2 Grm. Formylphenylhydrazin wurden mit 26 Grm. Acetessigäther in 200 Ccm. Toluol gelöst und mit 18 Grm. Phosphortrichlorid etwa anderthalb Stunden lang auf dem Wasserbad digerirt, bis die Gasentwicklung beinahe beendet war. Nach dem Erkalten wurden 100 Ccm. Wasser zugegeben und damit gerührt, bis fast alles gelöst war; hierauf wurde im

Scheidetrichter vom Toluol getrennt. Die saure, wässrige Lösung wurde mit Natronlauge bis zur noch schwach sauern Reaction versetzt. Von dem entstandenen zähen Niederschlag wurde die Lauge abgegossen und der Niederschlag mit 4procentiger Natronlauge gerührt, wodurch er nahezu vollständig in Lösung ging. Aus der filtrirten Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure ein gelber Niederschlag gefällt, der abgesaugt und aus Sprit, worin er ziemlich schwer löslich war, umkrystallisirt wurde. Es wurden schöne *orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 180°* erhalten, von denen weiter unten die Rede sein wird. Die alkoholische Mutterlauge von diesem Körper wurde zur Gewinnung vom 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 10procent. Salzsäure ausgezogen; die filtrirte salzsaure Lösung wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, einige Verunreinigungen abfiltrirt und in die alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein Niederschlag entstand, der aus Sprit umkrystallisirt wurde. So wurden Blättchen erhalten, die bei 166° schmolzen und als *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon* erkannt wurden.

Das mit Kohlensäure neutralisirte Filtrat von dem gelben Körper vom Schmelzp. 180° wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauern Reaction versetzt, wodurch ein Niederschlag von *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* in reichlicher Ausbeute erhalten wurde. Die Menge des 3-Pyrazolons war gering, grösser die des gelben Körpers vom Schmelzp. 180°, am grössten war die Menge des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons

Condensation von Acetessigäther mit Benzoylphenylhydrazin.

13 Grm. Acetessigäther und 21,2 Grm. Monobenzoylphenylhydrazin wurden mit 12 Ccm. Toluol auf dem Wasserbad erwärmt und portionsweise eine Lösung von 10 Grm. Phosphortrichlorid in 50 Ccm. Toluol unter öfterem Umschütteln zugefügt. Es wurde nun unter zeitweiligem Schütteln etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt; am Boden des Kolbens hatte sich dann eine harzige Masse ausgeschieden. Nach dem Erkalten wurden 50 Ccm. Wasser zugegeben und einige Stunden lang damit gerührt, wodurch aber nur wenig

in Lösung ging. Die saure wässrige Lösung und das Toluol wurden abgegossen und im Scheidetrichter getrennt.

Was bei der Behandlung mit Wasser nicht gelöst worden, wurde durch verdünnte Natronlauge gelöst. Aus der filtrirten Lösung fiel beim Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure ein Niederschlag, der zur Trennung von beigemengtem Mono- und Dibenzoylphenylhydrazin durch Lösen in Sodalösung (besser verdünnte Salzsäure) und Filtriren gereinigt wurde. Nach dem Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus Sprit wurden Blättchen vom Schmelzp. 166° erhalten, die sich als *1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon* erwiesen.

Die vom Toluol getrennte saure wässrige Lösung wurde so lange mit Natronlauge versetzt, als ein Niederschlag fiel; dieser bestand ebenfalls aus 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon. Das noch saure Filtrat wurde nun vollständig neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert und nach Zusatz von Kochsalz ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Aethers blieb sehr wenig *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* zurück, nachgewiesen durch die Isonitroso- und Pyrazolonblaureaction.

Das Toluol wurde auf dem Wasserbad verdunstet; hierbei machte sich die Anwesenheit von Benzoylchlorid durch den Geruch bemerkbar. Es blieb eine ölige Masse zurück, aus welcher sich nach dem Anrühren mit Essigäther Dibenzoylphenylhydrazin, Schmelzp. 178°, ausschied. Nachdem dasselbe abfiltrirt war, wurde der Essigäther verjagt. Die zurückbleibende ölige Masse enthielt noch Benzoylchlorid; ausserdem konnten darin nur noch etwas Dibenzoylphenylhydrazin, Benzoësäure, sowie geringe Mengen Monobenzoylphenylhydrazin nachgewiesen werden.

Bei einem andern Versuch wurde das Toluol von dem erstarrten Reactionsprodukt abgegossen und letzteres nicht mit Natronlauge behandelt, sondern direct in Sprit gelöst. Aber auch so konnte weder irgend ein 1-Phenyl-2-benzoylmethylpyrazolon noch das Nef'sche Benzoylpyrazolon gefunden werden. Es entsteht vielmehr bei der Einwirkung von Acetessigäther auf Benzoylphenylhydrazin überwiegend 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, während das isomere 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon nur in ganz untergeordneter Menge auftritt. Daneben werden Benzoylchlorid und Dibenzoylphenylhydrazin gebildet.

Da es nicht unmöglich erschien, dass die bei der Condensation von Acetyl-, Formyl-, Benzoylphenylhydrazin mit Acetessigäther beobachtete Bildung des 3-Pyrazolons nur durch das Phosphortrichlorid bedingt war, wurde Acetessigäther mit Phenylhydrazin in Toluol bei Gegenwart von Phosphortrichlorid condensirt.

6,5 Grm. Acetessigäther und 5 Grm. Phosphortrichlorid wurden in ca. 30 Ccm. Toluol gelöst und 5 Grm. Phenylhydrazin in Toluol gelöst zugegeben, wodurch eine krystallinische Ausscheidung entstand. Nun wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt; dabei setzte sich auf dem Boden des Kölbchens ein Oel ab. Letzteres wurde mit Wasser aufgenommen und das Toluol abgehoben. Die saure wässrige Lösung wurde mit Natronlauge nahezu neutralisirt; es fiel eine harzige, später krystallinische Masse aus, die aus Wasser umkrystallisirt sich als *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* erwies; das isomere 3-Pyrazolon war nicht aufzufinden.[1])

Der oben S. 167 erwähnte

orangegelbe Körper vom Schmelzp. 180°,

der bei der Condensation von Formylphenylhydrazin mit Acetessigäther erhalten wurde, erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit einer von Knorr[2]) beschriebenen Verbindung, die aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mittelst Chloroform und Alkali gewonnen wird. Eine ähnliche Verbindung beschreibt Pellizari[3]) als 1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon vom Schmelzp. 178°, die er aus 1-Phenyl-3-methyl-4-oxymethyl-5-pyrazolon durch Wasserabspaltung, wie auch direct aus dem Phenylmethylpyrazolon und Paraformaldehyd erhielt. Die Analyse der von Knorr dargestellten Verbindung stimmt sehr nahe mit der von Pellizzari's „Methylenpyrazolon" überein, ebenso der Schmelzpunkt (Knorr: 180°, Pellizzari: 178°) wie auch das Aussehen: orangefarbige Nadeln; nur giebt Pellizzari von seiner Verbindung an, dass sie in Alkali und

[1]) Dieses Resultat stimmt vollständig überein mit der von Autenrieth, Ber. 29, 1655, beobachteten Bildung von 5-Pyrazolon aus β-Chlorcrotonsäureäther und Phenylhydrazin.

[2]) Ann. Chem. 238, 184.

[3]) Gazz. 19, 397.

Säure unlöslich ist, während die von Knorr beschriebene Verbindung sich in Alkali löst. Nun erhielt ich bei einer anderen Gelegenheit, als ich Formaldehyd auf Pyrazolon bei Gegenwart von Diäthylamin einwirken liess, neben einem farblosen Körper eine gelbe Substanz, die aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 179° krystallisirte und die in Alkali löslich war. Sie erwies sich auch als identisch mit einem nach den Angaben Pellizzari's aus Pyrazolon und Paraformaldehyd dargestellten Präparat, welches sich ebenfalls in Alkali löste, besonders dann, wenn man die alkoholische Suspension mit conc. Natronlauge versetzt. Dieselbe Substanz habe ich ferner erhalten durch Kochen von technischem Pyrazolon mit Ameisensäure. Der orangefarbige Körper scheidet sich bei ein- bis mehrtägigem Kochen von Pyrazolon mit 50—90 procent. Ameisensäure direct krystallisirt aus.

Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so hatte man die Wahl zwischen den drei Formeln $C_{11}H_{10}N_2O$ nach Pellizzari, und $C_{21}H_{18}N_4O_2$ oder $C_{31}H_{28}N_6O_3$, zwischen denen Knorr unentschieden lässt. Da durch Elementaranalyse sich zwischen den drei Formeln nicht entscheiden lässt, so wurde das Molekulargewicht von drei verschiedenen Präparaten bestimmt. I war aus Pyrazolon mittelst Chloroform und Natronlauge dargestellt, II aus Pyrazolon und Paraformaldehyd, III aus Pyrazolon und Ameisensäure.

Meinem Freunde Prof. W. Muthmann verdanke ich folgende Molekulargewichtsbestimmungen, die Hr. cand. chem. Wilh. Nagel auszuführen die Güte hatte.

„Gefunden durch Siedepunktsbestimmung in Schwefelkohlenstoff:

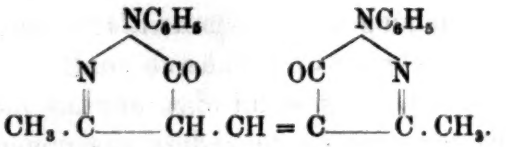
I. Mol.-Gew. 345,4 und 358,2.
II. „ „ 324,1
III. „ „ 321,1.

Um sicher zu gehen, wurden von III noch zwei Gefrierpunktserniedrigungen in Phenol bestimmt; es ergab sich ein Mol.-Gew. 329,5 und 337,3.“

Nun verlangen die Formeln:

$C_{11}H_{10}N_2O$:	$C_{21}H_{18}N_4O_2$:	$C_{31}H_{28}N_6O_3$:
186	358	532

als Molekulargewicht; es ist somit die Formel $C_{21}H_{18}N_4O_2$ bewiesen, und es dürfte diesem Körper folgende Constitution zuzuschreiben sein:



Ein mittelst Ameisensäure dargestelltes Präparat ergab bei der Analyse:

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_2$:	Gefunden:
C	70,39	70,6 %
H	5,02	5,2 „
N	15,64	16,0 „.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXIII. Zur Kenntniss der Azoopiansäure;

von

Ad. Claus und **Fr. Predari.**[1])

Unter dem Namen „Azoopiansäure“ findet sich in den neuesten Auflagen unserer Lehrbücher auch heute noch[2]) diejenige Verbindung aufgeführt, welche zuerst von Prinz[3]) aus der Nitroopiansäure durch Reduction mit Zinnchlorür erhalten worden ist, obgleich nicht nur der Entdecker selbst von vornherein an der Constitution dieses Produktes als einer wirklichen Azoverbindung schon Zweifel geäussert hatte, sondern später Liebermann[4]) und Grüne[5]) mit Bestimmtheit nachgewiesen haben, dass diese Substanz ebenso wenig eine Azoverbindung, wie überhaupt noch eine Aldehydsäure ist, sondern sich als das, dem Anthranil entsprechende Anhydrid der o-Amidohemipinsäure charakterisirt. — Da auch die

---

[1]) Franz Predari, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1889.
[2]) Z. B. Beilstein, 3. Aufl. 2, S. 1944 u. 1998.
[3]) Dies. Journ. [2] 24, 362.
[4]) Ber. 19, 351 u. 2920. [5]) Das. S. 2299.

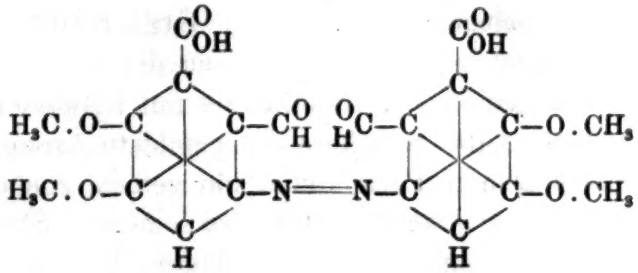
späteren Untersuchungen Kleemann's[1]) bei der weiteren Reduction der Nitrosoopiansäure mittelst Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung nicht das gewünschte Resultat ergeben, sondern zu einem ganz anders zusammengesetzten Produkt geführt hatten, so scheint man auf Grund dieser Erfahrungen zu der Annahme gelangt zu sein, dass die wirkliche Azoopiansäure bei ihrer eventuellen Entstehung stets sofort einer weiteren Umlagerung oder Zersetzung anheimfallen, also als solche überhaupt nicht existenzfähig sein möchte, — und in dieser Voraussetzung hat man dann wohl für das Prinz'sche Präparat, das doch wenigstens empirisch die gleiche Zusammensetzung besitzt, den Namen „Azoopiansäure" beibehalten.

Dass diese Auffassung jedoch in keiner Weise berechtigt und durchaus unzulässig ist, ergiebt sich aus der folgenden Mittheilung. Denn die wahre Azoopiansäure ist allerdings existenzfähig mit allen Eigenschaften einer Azoverbindung sowohl, wie mit denen einer Aldehydsäure, und es ist mir in Gemeinschaft mit Predari schon vor beinahe 8 Jahren gelungen, diese Verbindung aus der Nitroopiansäure nach der gewöhnlichen Reductionsmethode darzustellen, und sie ihrem allgemeinen Charakter nach in einer ersten Untersuchung mit voller Sicherheit und präcise zu definiren.

Warum der Bericht über die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate erst jetzt zur Veröffentlichung gelangt, das hat, abgesehen von anderen Ursachen, seinen wesentlichen Grund darin, dass Dr. Predari der geplanten Ausdehnung seiner Studien leider schon ganz kurz nach dem Abschluss seiner Doctordissertation durch einen allzufrühen Tod entrissen wurde und dass es mir erst in neuester Zeit möglich geworden ist, auf die schon lange beabsichtigte Wiederaufnahme dieser Untersuchungen zurückzukommen und sie nach den schon am Schluss von Predari's Dissertation angedeuteten Richtungen fortführen zu lassen.

[1]) Ber. 20, 875.

Azoopiansäure:



Die Reduction der Nitroopiansäure zu diesem Azoderivat gelingt ohne nennenswerthe Schwierigkeit, wenn man die von Claus und May[1]) für die Darstellung der Azophtalsäure angegebene Methode mittelst Natriumamalgam in der folgenden, etwas abgeänderten Weise zur Ausführung bringt: 5 Grm. reine Nitroopiansäure[2]) werden in Eiswaser suspendirt und sodann die berechnete Menge (4 At.) Natrium in Form von $2^1/_2$procent. Amalgam nach und nach eingetragen, wobei darauf zu achten ist, dass die Masse fortwährend gut durchgeschüttelt wird, und dass die Temperatur nicht über 0° steigt. In dem Maasse, als das Amalgam zur Wirkung kommt, geht die anfangs suspendirte Säure als Natriumsalz in die Lösung, die von dem gebildeten azoopiansauren Salz intensiv roth gefärbt ist. Wenn die Hälfte des Natriumamalgams etwa zugegeben ist, ist in der Regel Alles gelöst und die fortschreitende Reaction giebt sich nun bei weiterem Zusatz des Restes Natriumamalgam dadurch kund, dass die Farbe der Flüssigkeit immer intensiver dunkelroth wird. — Ist Alles eingetragen, was bei

[1]) Ber. 11, 762.

[2]) Zur Darstellung der Nitroopiansäure haben wir es für vortheilhaft gefunden, die Nitrirung in Eisessiglösung auszuführen. Man löst zu dem Zweck die Opiansäure in möglichst wenig heissem Eisessig auf und fügt das, der ersteren gleiche Gewicht rauchender Salpetersäure der heissen Lösung langsam zu, jedoch so, dass eine zu starke Temperaturerhöhung bei der energisch sich vollziehenden Reaction, unter Umständen durch äusseres Kühlen, verhindert wird. — Es lässt sich auf diese Weise bei geeigneter Vorsicht die Bildung der sonst gern als Nebenprodukt hervorretenden Nitrohemipinsäure auf ein Minimum reduciren, und man erhält aus der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrten Reactionsmasse nach geeignetem Zerkleinern und Auslaugen mit kaltem Wasser durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser die reine Nitroopiansäure in nahezu quantitativer Ausbeute als fast farblose, glasglänzende Nädelchen mit dem Schmelzp. 166°.

der angegebenen Menge von 5 Grm. Säure etwa $^3/_4$ Stunden in Anspruch nimmt, so hebt man die stark alkalische Lösung vom Quecksilber ab, verdünnt sie mit Eiswasser und fällt durch verdünnte kalte Salzsäure die gebildete Azoopiansäure. Diese scheidet sich in Form von schön gelben, zunächst voluminösen Flocken aus, welche aber bei einigem Stehen consistenter werden und zugleich etwas dunklere Färbung annehmen. Auch diese Abscheidung der Azoopiansäure muss übrigens mit einer gewissen Vorsicht ausgeführt werden, da sich z. B. bei nicht genügender Verdünnung die Säure gern zusammenballt und dann, abgesehen von allem Anderen, nur schlecht ausgewaschen werden kann. Ebenso ist es nöthig, die Ausfällung der Azosäure möglichst sofort nach beendigter Reduction aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit vorzunehmen, da sonst die Reinheit des Produktes leicht Gefahr läuft. Uebrigens gelingt es nicht, die ganze Menge der entstandenen Azoopiansäure durch Salzsäure abzuscheiden, ein nicht unbeträchtlicher Theil bleibt immer in der sauern Flüssigkeit gelöst, und das ist in noch höherem Grad als mit Salzsäure, beim Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure der Fall, die allerdings ein tadellos reines Produkt, aber unter noch grösseren Verlusten liefert, da die Löslichkeit desselben in ihr eine grössere ist. — Die Versuche, die noch in diesen Lösungen befindliche Azosäure zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Beim Eindampfen tritt Zersetzung ein. Und so dürften denn wohl die von uns im günstigsten Fall erreichten Ausbeuten 15 % — 20 % der in Reaction gegebenen Nitroverbindungen nicht überstiegen haben.

Die Azoopiansäure bildet bei 120° getrocknet ein gelbes Pulver, welches sich schwer in kochendem Wasser, leichter in heissem Alkohol und Eisessig löst und sich daraus beim langsamen Erkalten zum Theil in mikroskopischen, gelben Krystallnadeln ausscheidet. Die Azoopiansäure schmilzt bei 174° unter Zersetzung, indem sich Stickstoff entwickelt und die Substanz zu einer rothbraunen Masse zusammenfliesst, welche sich bei höherer Temperatur dunkler färbt und bei etwa 220° unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Zur Analyse wurde die Azoopiansäure nochmals durch das Natriumsalz gereinigt; dieselbe ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$:	Gefunden:
C	53,81	53,51 %
H	4,04	4,38 „
N	6,28	6,84 „.

Fixe Alkalien, Ammoniak, Barythydrat und Soda nehmen die Azoopiansäure zu gelbrothen Lösungen auf, aus welchen die Säure auf Zusatz von Mineralsäuren wieder als schöne gelbe Flocken ausgefällt wird.

In conc. Schwefelsäure löst sich die Azoopiansäure mit sehr schön dunkelvioletter Farbe auf; Wasser scheidet sie aus dieser Lösung in Form von gelben Flocken wieder unverändert ab.

Ganz vollständig wird sie jedoch aus all den genannten Lösungen nicht ausgefällt, so dass dieselben stets nach der Ausfällung noch intensiv gelblich gefärbt sind.

Wird Azoopiansäure in nicht zu verdünnter Kalilauge gelöst und sodann diese Lösung nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul längere Zeit erhitzt, so erleidet die Azoopiansäure eine Reduction. Dabei wird die anfangs röthliche Flüssigkeit heller gefärbt, und es scheidet sich nach Filtration des gebildeten Eisenhydroxyduloxyds auf Zusatz von Mineralsäure ein weisser, flockiger Niederschlag ab, welcher das neue Reductionsprodukt darstellt.

Aehnlich verändert sich die Azoopiansäure unter dem reducirenden Einfluss von Zinnchlorür und Salzsäure eines Theils und Zinkstaub und Ammoniak anderen Theils.

Auch hier entstehen farblose, zum Theil krystallisirte Produkte, welche wohl die durch Reduction der Azogruppe gebildeten Hydrazo-, resp. Amidoderivate sein dürften. Die genauere Untersuchung dieser Verbindungen wird eben fortgesetzt.

Azoopiansaure Salze.

Bei der Darstellung der Salze der Azoopiansäure wurde eine Lösung des weiter unten beschriebenen Natriumsalzes benutzt, welches vorher genau auf neutrale Reaction geprüft war. Da mit verdünnten und nur schwach gelb gefärbten Lösungen dieses Salzes keine genügenden Resultate erzielt werden, so wurden die Reactionen auf die Metallsalze mit

ziemlich concentrirten Lösungen angestellt und dabei gefunden, dass die meisten azoopiansauren Salze eine sehr grosse Löslichkeit in Wasser zeigen. Schwerer löslich sind nur das azoopiansaure Kupfer, Eisen, Blei und Silber.

Sämmtliche Salze sind gefärbt, sie besitzen eine gelbe bis gelbbraune Farbe. In krystallinischem Zustande konnten nur das Kaliumsalz, das Natriumsalz und das Baryumsalz erhalten werden, während die übrigen Salze zum Theil als amorphe oder flockige Niederschläge ausfallen.

Natriumsalz, $Na_2.C_{20}H_{16}N_2O_{10} + 3H_2O$.

Man erhält das azoopiansaure Natrium durch Auflösen von reiner Azoopiansäure in der zur Sättigung berechneten Menge von Natronhydrat, worin die Säure sehr leicht mit gelbrother Farbe löslich ist. Die Lösung wird sodann bis zur Syrupdicke über dem Wasserbad eingedampft, worauf nach dem Erkalten ein Krystallbrei von ziemlich dunkelrother Farbe resultirt, welcher behufs Trennung von der Mutterlauge und den anhaftenden Farbstoffen auf Porzellan getrocknet wird. Um das Salz ganz rein zu erhalten, wird dasselbe noch einmal in Wasser gelöst und dem eben genannten Process noch einmal unterworfen. Das zuerst dunkelrothe Salz wird hierdurch von dem anhängenden Farbstoff vollständig befreit und nimmt eine schöne reingelbe Farbe an. — Es bildet nur kleine, undeutliche Kryställchen, welche ausserordentlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol mit röthlichgelber Farbe löslich sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $Na_2C_{20}H_{16}N_2O_{10}+3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	9,92	9,14 %.

	Berechnet für $Na_2C_{20}H_{16}N_2O_{10}$	Gefunden:
Na	9,38	8,95 %.

Versuche, das saure Natriumsalz darzustellen, indem die freie Säure mit der auf ihr Gewicht berechneten Menge des neutralen Salzes zusammengebracht wurde, liessen bis jetzt zu keinem bestimmten Ergebniss gelangen.

Das Kaliumsalz, $K_2.C_{20}H_{16}N_2O_{10}+6H_2O$, verhält sich in seinen Eigenschaften dem Natriumsalz durchaus analog. Es

bildet orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei 110° verlieren.

	Berechnet für $K_2C_{20}H_{16}N_2O_{10}+6H_2O$:	Gefunden:
$6H_2O$	17,2	17,5 %.

Das Baryumsalz kann nicht aus der Natriumsalzlösung durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten werden, da es in Wasser sehr leicht löslich ist.

Es wurde deshalb zu seiner Darstellung Azoopiansäure in Aetzbaryt gelöst und in dieser gelbrothen Lösung der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gebunden.

Nach dem Filtriren wird sodann das Filtrat ziemlich weit eingedampft und heisser Alkohol zugesetzt. Es scheidet sich dann nach dem Erkalten, noch besser aber nach längerem Stehen und Schütteln, das azoopiansaure Baryum in Form von schönen gelben Mikrokrystallen ab, die sich beim Trocknen filzartig zu einem Blatt zusammenpressen.

Azoopiansaures Kupfer, $Cu.C_{20}H_{16}N_2O_{10}$.

Setzt man einer mässig concentrirten Lösung von azoopiansaurem Natrium eine Lösung von Kupfersulfat zu, so entsteht ein sehr schöner, hellgrüner, flockiger Niederschlag, welcher das azoopiansaure Kupfer darstellt. Die Darstellung dieses Salzes gelingt jedoch besser, wenn man Azoopiansäure in Alkohol löst und zu dieser Lösung eine Lösung von Kupferacetat zusetzt und einige Zeit erhitzt. Es bildet sich sodann ein schöner hellgrüner Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein dunkelgrünes Pulver darstellt. Das azoopiansaure Kupfer ist in Wasser ziemlich schwer löslich; Ammoniak nimmt es leicht mit grüner Farbe auf.

Bei der Analyse liess das bei 120° getrocknete Präparat finden:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_{10}Cu$:	Gefunden:
Cu	12,45	12,05 %.

Das azoopiansaure Eisen entsteht in derselben Weise und bildet einen gelbrothen Niederschlag; dasselbe ist jedoch nicht so beständig wie das azoopiansaure Kupfer.

Azoopiansaures Silber.

Salpetersaures Silber giebt mit einer concentrirten Lösung von Azoopiansäure in Ammoniak einen gelben Niederschlag von azoopiansaurem Silber. Derselbe ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und zersetzt sich leicht beim Erhitzen oder auch nach einigem Stehen an der Luft, indem jedenfalls die im azoopiansauren Silber enthaltene Aldehydgruppe reducirend wirkt. Eine Analyse konnte aus diesem Grund nicht ausgeführt werden.

Azoopiansaures Blei, $Pb.C_{20}H_{16}N_2O_{10}$.

Das azoopiansaure Blei entsteht leicht, wenn man zu einer Lösung von Azoopiansäure in Ammoniak bis zur Sättigung eine concentrirte Lösung von Bleiacetat zusetzt. Es resultirt sodann ein gelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen sich leicht zu Boden setzt und mit heissem Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, leicht ausgewaschen werden kann. Getrocknet nimmt das Salz eine etwas dunklere Farbe an.

Das bei 120° getrocknete Präparat ergab bei der Analyse:

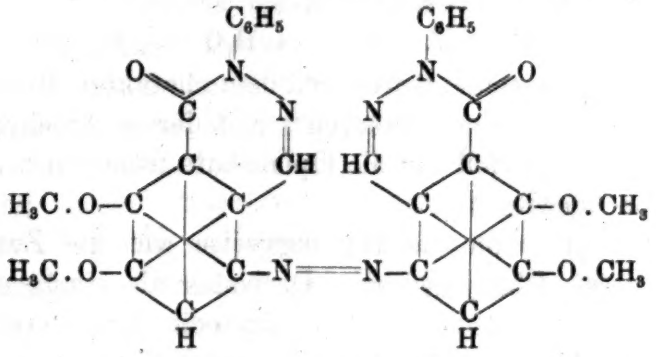
	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_{10}Pb$:	Gefunden:
Pb	31,79	32,23 %.

Condensationsprodukte der Azoopiansäure.

Um die Azoopiansäure noch näher in Beziehung auf ihre Constitution zu untersuchen, wurden Reactionen angestellt, welche sie in ihrer Eigenschaft als aromatische o-Aldehydcarbonsäure zeigen musste.

Bei diesen Versuchen zeigte es sich in der That, dass die Azoopiansäure mit Phenylhydrazin und Hydroxylaminchlorhydrat fast ganz unter den gleichen Umständen Verbindungen eingeht, wie die Opiansäure, und dass also die Azoopiansäure ausser ihrem Azocharakter auch noch ganz den Charakter der Opiansäure besitzt.

Azoopiansäure-Phenylhydrazid:



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Azoopiansäure und Phenylhydrazin (im Verhältniss von 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. des letzteren) jedes getrennt für sich in heissem Eisessig auf und giesst die heissen Lösungen zusammen. Wird die so erhaltene klare Lösung, die durch Annahme einer intensiv rothen Farbe sofort beim Vermischen der Flüssigkeit das Eintreten der Reaction angezeigt hatte, noch einige Zeit erhitzt, so ist die Umsetzung sicher beendet, und auf Zusatz von kaltem Wasser scheiden sich nun in reichlicher Menge schön gelbrothe Flocken aus, welche das neue Hydrazid darstellen. Man sammelt dieselben auf einem Filter, wäscht mit Wasser gut aus und reinigt die Substanz durch nochmaliges Ausfällen ihrer Auflösung in Eisessig mit Wasser. Beim vorsichtigen Umkrystallisiren aus heissem Eisessig (namentlich solange die Verbindung noch nicht ganz rein ist, tritt dabei gern Verharzung ein) erhält man kleine, rothe Kryställchen, deren Schmelzpunkt, ebenso wie der Schmelzpunkt des gelbrothen Pulvers, welches aus der mit Wasser gefällten, flockigen Abscheidung als Trockenprodukt resultirt, bei 258° liegt.

Bei den Analysen wurden die folgenden, auf die Formel:

$$C_{32}H_{26}N_6O_6$$

stimmenden Zahlenwerthe erhalten:

	Berechnet für $C_{32}H_{26}N_6O_6$:	Gefunden:
C	65,08	65,35 %
H	4,41	4,61 „
N	14,24	14,98 „.

Damit ist aber für jedes, in Reaction getretene Molekül Phenylhydrazin eine zweifache Condensation, unter Abscheidung

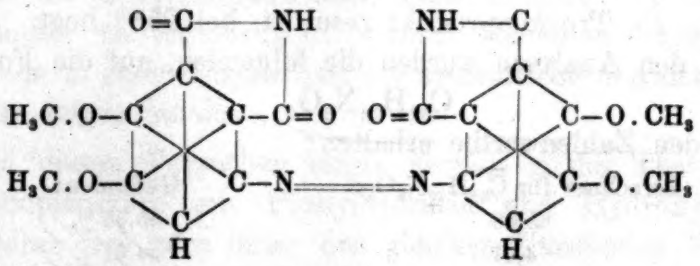
von je 2 Mol. Wasser constatirt, entsprechend der folgenden empirischen Umsetzungsgleichung:

$$C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2\,.\,C_6H_8N_2 - 4\,.\,H_2O = C_{32}H_{26}N_6O_6,$$

und ganz vollkommen entsprechend dem charakteristischen Verhalten der o-Ketoncarbonsäuren[1]) und der o-Aldehydcarbonsäuren, wie es speciell für die Opiansäure früher von Liebermann[2]) nachgewiesen ist.

Muss also schon die Bildungsweise wie die Zusammensetzung dieses Phenylhydrazin-Derivates als genügender und sicherer Beweis dafür erscheinen, dass die ihr zu Grunde liegende Azoverbindung die wahre Azoopiansäure ist, wenigstens insofern sie noch den unveränderten Aldehydrest in Orthostellung zum Carboxyl am Benzolkern enthält, so stimmen damit auch die anderen Eigenschaften des beschriebenen Phenylhydrazides in jeder Hinsicht und durchaus überein. Denn in Ammoniak und in den fixen Alkalien ist dasselbe unlöslich — es hat also, offenbar infolge der Einbeziehung der Carboxylgruppe in die Hydrazincondensation, den sauern Charakter der Opiansäure vollständig verloren und macht eher eine schwache Basicität bemerkbar, die sich in seiner grossen Beständigkeit conc. Mineralsäuren gegenüber äussert. So wird nicht nur von conc. Schwefelsäure, sondern auch von conc. Salzsäure das Azoopian-Phenylhydrazid mit tiefrother Farbe aufgelöst und fällt unverändert in Form der oben beschriebenen flockigen Ausscheidung aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Azohemipinsäure-Imid:



Wird die Lösung von 1 Mol. Azoopiansäure und 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in etwa 90procent. Alkohol längere

[1]) Vergl. W. Roser, Ber. 18, 802. [2]) Das. 19, 765.

Zeit am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, so beginnt schon während des Erhitzens die Ausscheidung eines Umsetzungsproduktes in Form kleiner, gelber Krystallkörnchen, deren Menge sich allmählich derart vermehrt, dass man, wenn die Einwirkung genügend lange fortgeführt wird, nahezu quantitative Ausbeute an diesem Derivat der Azoopiansäure erhält. — Zur Reinigung dieses Produktes fanden wir es am empfehlenswerthesten, dasselbe, nach genügendem Auswaschen mit Wasser, mit Eisessig, in dem es auch in der Hitze nur sehr wenig löslich ist, auszukochen und dann einem erneuten Auswaschen mit Wasser zu unterwerfen. Man entfernt so durch das Ausziehen mit Eisessig so ziemlich alle, den Kryställchen etwa noch anhaftenden Beimengungen, — an ein Umkrystallisiren der neuen Verbindung ist nicht zu denken, da sie dazu von allen versuchten Lösungsmitteln in viel zu geringen Mengen aufgenommen wird.

Das auf diese Weise gereinigte Präparat bildet ein schönes gelbes Krystallpulver, das bei 250° unter Zersetzung schmilzt. Die Analysen ergaben mit der empirischen Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{16}N_4O_8,$$

übereinstimmende Zahlen, denn:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_8$:	Gefunden:
C	54,54	54,35 %
H	3,64	4,25 „
N	12,73	12,98 „.

Diese Formel führt sich zurück auf die Umsetzungsgleichung:

$$C_{20}H_{18}N_2O_{10} + 2\,.\,NH_2O - 4\,.\,H_2O = C_{20}H_{16}N_4O_8,$$

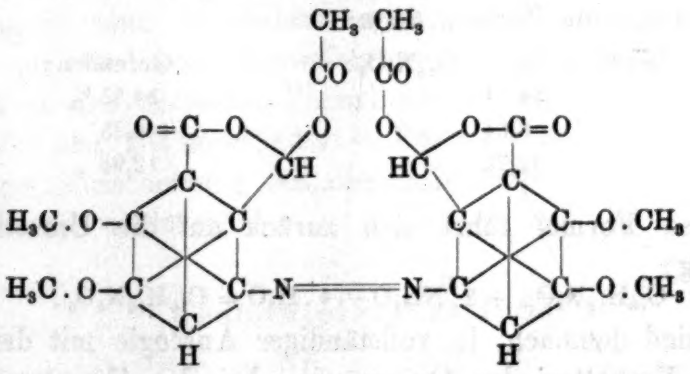
und es sind demnach, in vollständiger Analogie mit dem bekannten Verhalten der Opiansäure, bei der Umsetzung der Azoopiansäure mit Hydroxylamin in schwach salzsaurer Lösung die primär zweifellos entstandenen Aldoximgruppen einer weiteren Reaction anheimgefallen, indem sie zunächst unter Abscheidung je eines zweiten Mol. Wasser in Cyangruppen übergegangen sind, die sich unter den gegebenen Umständen mit den zu ihnen orthoständigen Carboxylgruppen weiter zu Dicarbonimidcomplexen umlagern.

Von Ammoniak wird das Azohemipinimid in geringer Menge mit gelber Farbe gelöst, wie es scheint, unverändert,

denn beim Neutralisiren des Ammoniaks, z. B. mit Salzsäure, fällt die unveränderte Verbindung als Niederschlag wieder aus. Von conc. Alkalien wird die Verbindung mit rother Farbe aufgenommen, jedoch unter Zersetzung, denn aus der alkalischen Lösung wird beim Neutralisiren mit conc. Salzsäure keine Ausfällung bewirkt. — Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine schöne rothe Lösung, aus der durch Wasser die unveränderte Substanz zum grössten Theil wieder ausgeschieden wird. — Die Lösung in Eisessig, in die, wie schon gesagt, immer nur sehr geringe Mengen gehen, zeigt eine eigene Fluorescenz.

Bei dem fortgesetzten Studium dieses Azohemipinimides erwarten wir, durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen bei den Hydroxylamincondensationen auch das zuerst entstehende Di-Aldoxim aus der Azoopiansäure zu isoliren und ebenso das intermediäre Anhydrid aus diesem (tautomer mit Dinitril der vierbasischen Azohemipinsäure) in Substanz zu erhalten.

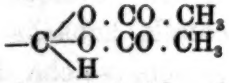
Azoopian-Anhydroacetat:



Auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid verleugnet die Azoopiansäure ihre Constitution als wirkliche o-Aldehydcarbonsäure nicht, sondern, in vollkommener Analogie zur Opiansäure, bildet jede Aldehydgruppe je mit einem Mol. Essigsäureanhydrid unter Ausscheidung eines Mol. Essigsäurehydrat das innere Ester-Acetat von der oben angegebenen Zusammensetzung.

Man wird sich den Vorgang am einfachsten so vorstellen können, dass zunächst der Aldehydsauerstoff 1 Mol. Essig-

säureanhydrid zur additionellen Bildung seines Diacetates der allgemeinen Formel:



in Angriff nimmt, dass aber, sobald, oder auch ehe noch dieses Diacetat zu Stande gekommen ist, die der Aldehydgruppe orthoständige Carboxylgruppe in die Reaction eingreift und, indem sie ihren Wasserstoff zur Bildung von einmal Essigsäurehydrat abgiebt, selbst in die Esterbindung eintritt.

Zur Ausführung der Reaction wird Azoopiansäure mit dem gleichen Gewicht entwässerten Natriumacetates und etwa dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis beim Erkalten die ganze Reactionsmasse zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Die nach Zusatz von Wasser abgesaugten Krystalle werden mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure und des Natriumacetates ausgekocht und sodann aus Eisessig umkrystallisirt, resp. aus der Eisessiglösung mit Wasser gefällt. — Die auf beiden Wegen erhaltenen gelben Kryställchen zeigen den Schmelzp. 210°. Bei der Analyse lieferten sie folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_2O_{12}$:	Gefunden:
C	54,34	54,04 %
H	4,15	4,14 „
N	5,28	5,76 „.

In Wasser nicht nur, sondern auch in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. ist die Verbindung fast so gut, wie unlöslich. Leicht löst sie sich in Eisessig und wird aus dieser Lösung auch durch Wasser in kleinen, gelben Kryställchen ausgeschieden. — Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit dunkelvioletter Farbe aufgenommen, offenbar ohne weitere Zersetzung, denn aus diesen Lösungen fällt nach dem Verdünnen mit Wasser die ursprüngliche Verbindung in Form von gelben Flocken wieder aus.

Von verdünnten Alkalien wird die Verbindung nicht verändert und nicht gelöst. Beim Erhitzen mit concentrirterer Kali- oder Natronlauge dagegen erleidet sie Zersetzung, indem sie zunächst in ihre Componenten Essigsäure und Azoopiansäure zerlegt wird, so dass man von der letzteren bei nicht zu weit getriebener Reaction einen Theil wieder gewinnen kann.

Zum Schluss seien als bemerkenswerth für die Azoopiansäure noch zwei Reactionen vorläufig kurz angeführt, deren genaueres Studium ebenfalls zunächst in Angriff genommen ist. Es sind das Reactionen, welche die Azoopiansäure einerseits unter der Einwirkung von Salpetersäure und andererseits unter der Einwirkung von conc. Salzsäure ergiebt.

1. Wird Azoopiansäure in wenig Wasser suspendirt, oder auch in wenig Eisessig gelöst, sodann vorsichtig 1 Mol rothe rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) zugegeben und das Ganze am Rückflusskühler erhitzt, so scheiden sich nach längerem oder kürzerem Erhitzen plötzlich gelbrothe Krystalle ab, deren Menge sich beim Abkühlen vermehrt. Wird durch gutes Auswaschen mit Wasser die anhaftende Salpetersäure etc. entfernt, so resultirt nach dem Trocknen ein schönes rothes Krystallpulver, das beim Erhitzen in der Capillare bei 280° noch keine wesentliche Veränderung erleidet, neben grosser Beständigkeit also auch durch hohen Schmelzpunkt charakterisirt ist.

Die Bildung desselben Produktes findet übrigens auch beim Kochen der Azoopiansäure mit verdünnter Salpetersäure statt, doch ist dann ein entsprechend länger fortgesetztes Erhitzen zur Erreichung des gleichen Zieles erforderlich.

Von Ammoniak, wie von verdünnten Alkalien wird das Präparat in der Kälte schwerer, beim Erwärmen leichter mit gelbrother Farbe aufgelöst. Verdünnte Salzsäure erzeugt in diesen Lösungen keinen Niederschlag, verwandelt nur beim Neutralisiren die gelbrothe Farbe der Lösung in eine hellgelbe. In concentrirten Alkalien löst sich die neue Verbindung leicht auf, und concentrirte Salzsäure fällt beim Ansäuern dieser Lösungen einen orangegelben Niederschlag unter gleichzeitiger Entwicklung von Salpetrigsäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit prachtvoll blauer Farbe auf, scheinbar ohne wesentliche Veränderung, denn auf Zusatz von Wasser fallen gelbrothe Flocken, vermuthlich der unveränderten Substanz, wieder aus.

In Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol etc. ist die Löslichkeit der Verbindung sehr gering.

Bei den vorläufigen analytischen Bestimmungen ergaben sich im Durchschnitt folgende Zahlen:

Gefunden:	
C	53,9 %
H	3,4 „
N	10,0 „
O	32,7 „.

Diese Zahlen würden etwa zu einer Formel führen:

$$C_{20}H_{15}N_3O_9,$$

nach welcher neben einer Oxydation noch Stickstoffaufnahme anzunehmen wäre.

---

2. Wird Azoopiansäure mit concentrirter Salzsäure erhitzt, so löst sie sich allmählich zu einer gelbroth gefärbten Lösung auf und aus dieser Flüssigkeit scheidet sich bei fortgesetztem Erhitzen in krystallinischen Flocken eine farblose Substanz ab, die sich schon durch ihre Farblosigkeit von der rein gelben Azoopiansäure wesentlich unterscheidet. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bildet sie eine krystallinische Masse, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bei 300° noch nicht schmilzt. — Die Analysen führen zu der nahezu unveränderten, empirischen Zusammensetzung der Azoopiansäure: $C_{10}H_9NO_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,8	53,7 %
H	4,0	3,95 „
N	6,28	6,38 „.

Da die neue Verbindung noch die Eigenschaften einer Säure besitzt, (sie löst sich in verdünnten Alkalien leicht auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt), andererseits aber nicht mehr die Aldehydreactionen erkennen lässt, so dürfte ihre Entstehung darauf zurückzuführen sein, dass eine Umlagerung zwischen Aldehydgruppe und dem Stickstoff der benachbarten Azogruppe stattgefunden hat.

Freiburg i. B., Ende Januar 1897.

Umwandlung der Ketone in α-Diketone.
II. Aliphatische Ketone $R.CH_2.CO.CH_2R'$;

von

M. Fileti und G. Ponzio.

In einer früher publicirten Abhandlung[1]) haben wir über die Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone von der Formel $CH_3.CO.CH_2.R$ berichtet, und gezeigt, dass letztere immer in α-Diketone sich verwandeln und dass die Oxydation immer die dem CO benachbarte Methylengruppe CH_2 angreift, während die mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe unverändert bleibt. In der vorliegenden Mittheilung beschreiben wir die von uns ausgeführten Versuche, betreffend die Oxydation von aliphatischen Ketonen, welche zwei unter einander gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, dagegen keine mit dem Carbonyl verbundene Methylgruppe enthalten. Es war in der That von Wichtigkeit, im Falle von gemischten Ketonen festzustellen, ob die durch die Reaction oxydirte Methylengruppe entweder diejenige des kohlenstoffreicheren Alkoholradicals oder die des weniger reichen ist.

Die Bedingungen, unter denen die Oxydation ausgeführt wurde, sind dieselben, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist. Die angewandten Ketone und die erhaltenen α-Diketone sind folgende:

$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$	$CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Das Palmiton wird von Salpetersäure nicht angegriffen.

Bei den ersten drei Fällen konnte man die Entstehung eines einzigen α-Diketons voraussetzen, und in der That haben wir davon nur eines erhalten. Aus Aethylpropylketon sind zwei α-Diketone voraussehbar, und beide entstehen gleichfalls in annähernd gleicher Menge. Aus Aethylisobutylketon können

---

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 498 (1895).

sich endlich zwei α-Diketone ableiten; wir haben jedoch davon blos eines erhalten neben einer sehr kleinen Menge (ca. 1%) eines Dioxims, welches, wie in dem experimentellen Theil angegeben ist, nicht charakterisirt werden konnte. Aus diesen beiden letzteren Fällen, den einzigen, bei welchen zwei isomere α-Diketone entstehen konnten, sind wir noch nicht berechtigt die Sache zu verallgemeinern, d. h. festzustellen, ob bei allen gemischten, die Gruppe $CH_2.CO.CH_2$ enthaltenden Ketonen, die Oxydation entweder beide oder nur eine Methylengruppe angreift, umsomehr als aus Aethylpropylketon zwei Diketone entstehen, während aus Aethylisobutylketon nur eines erhalten wurde. Diese Frage beabsichtigen wir durch das Studium von anderen Ketonen zu entscheiden.

Betreffs der Dinitrokohlenwasserstoffe[1]), welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Ketone entstehen, können wir jetzt schon behaupten, dass immer die Dinitroverbindung erhalten wird, welche sich aus jenem Alkoholradicale ableitet, zu dem die in Carbonyl sich verwandelnde Methylengruppe gehört. Aus Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketon, welche Acetylisobutyryl, resp. Acetylisovaleryl liefern, erhält man so Dinitroäthan; während aus Aethylpropylketon, welches eine Mischung von Acetylbutyryl und Dipropionyl liefert, Dinitroäthan und Dinitropropan gebildet werden. Diäthyl- und Dipropylketon, da sie symmetrisch sind, können bezw. nur ein α-Diketon (Acetylpropionyl oder Propionylbutyryl) liefern und daher auch nur einen einzigen Dinitrokohlenwasserstoff (Dinitroäthan oder Dinitropropan).

In der letzten Abhandlung hatten wir ausschliesslich Ketone von der Formel $CH_3.CO.CH_2.R$ untersucht, und gesagt, dass immer das Dinitroderivat des kohlenstoffreicheren Alkoholradicals entsteht; dieser Schluss gilt jedoch nur für Ketone, welche die Methylgruppe mit dem Carbonyl verbunden enthalten, da die Oxydation die dem höheren Alkoholradicale angehörende CH_2-Gruppe angreift, und ist auf die anderen Ketone nicht anwendbar. Daher soll nur die oben ausgedrückte

---

[1]) Wie schon in vorhergehender Abhandlung gesagt wurde, wenden wir vorläufig diesen Namen an, halten jedoch für unwahrscheinlich, dass diese Verbindungen zwei NO_2-Gruppen enthalten.

Regel als allgemeine angesehen werden, da sie alle aliphatischen, beliebige Alkoholradicale enthaltenden Ketone umfasst.

Unter den Reactionsprodukten von Salpetersäure auf Aethylisopropyl- und Aethylisobutylketon haben wir in ziemlich grosser Menge neue Körper erhalten, welche bei der Verarbeitung der anderen Ketone nicht zu isoliren waren. Sie besitzen die Formel:

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH(CH_3)_2$$
$$\text{und } CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2,$$

und können daher als Acyldinitroäthane angesehen werden; sie sind fest, in Wasser unlöslich, haben kampherartigen Geruch und krystallisiren mit grosser Leichtigkeit. Der Eine von uns hat sie bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosoketone in ätherischer Lösung erhalten.[1])

Diese Körper sind besonders charakterisirt durch die Tendenz, 1 Mol. Wasser aufzunehmen, um sich in Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure zu zerlegen:

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2 + H_2O =$$
$$CH_3 . CH(N_2O_4) + COOH . CH_2 . CH(CH_3)_2.$$

Diese Zersetzung geht in manchen Fällen so leicht von statten, dass, wie bei Propionyldinitroäthan

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH_3$$ [2]),

obwohl die Substanz in verschlossener Flasche mit geschliffenem Stöpsel gut geschützt war, sie in wenigen Tagen flüssig wird, indem sie sich durch die Feuchtigkeit der Luft in Dinitroäthan und Propionsäure zersetzt; wenn man in die Flasche ein Röhrchen mit Phosphorpentoxyd stellt, so dass der Inhalt beständig trocken bleibt, so findet die Zersetzung nicht mehr statt.

Mit dem von uns dargestellten Isobutyryl- und Isovaleryldinitroäthan geht die Einwirkung von Wasser nicht so leicht vor sich, doch werden sie nach längerer Zeit durch die Feuchtigkeit der Luft in der schon angegebenen Weise zersetzt. Wenn

---

[1]) Die Notiz wird bald in der „Gazzetta Chimica" veröffentlicht werden.

[2]) Dieses wurde ausschliesslich durch die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Isonitrosodiäthylketon erhalten. Unter den Oxydationsprodukten von Diäthylketon mit Salpetersäure haben wir es nicht gefunden, und das ist leicht verständlich, wenn man die Leichtigkeit berücksichtigt, mit welcher es sich durch Wasser zersetzt.

man sie bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser suspendirt, so bleiben sie während einiger Zeit unverändert und lassen sich daher auswaschen, wenn man sie sofort im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Der verdünnte Alkohol, die Carbonate und besonders die Alkalihydrate, sowie Ammoniak wirken viel leichter ein, während die Bicarbonate und die verdünnten Säuren nur nach einiger Zeit reagiren. Den Säuren gegenüber, welche kein Wasser enthalten, zeigen die in Rede stehenden Substanzen einen grossen Widerstand, sie vermögen in der That sich in conc. Schwefelsäure, resp. Essigsäure unverändert zu lösen, um aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt zu werden. In ätherischen Lösungen sind sie auch gegen Salzsäure beständig.

Um über die Constitution dieser neuen Körper etwas Näheres kennen zu lernen, haben wir sie der Einwirkung einiger Reagentien unterworfen, indem wir besonders mit Isovaleryldinitroäthan arbeiteten, da letzteres in viel grösserer Menge als das andere von uns erhalten worden war.

Mit Zink und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, ändert es sich nicht. Wenn man es mit Anilin erwärmt, in der Absicht, dass letzteres auf die im Ketone vorher enthaltene Carbonylgruppe oder eventuell auf eine $-O-NO_2$ Gruppe, wie bei den Nitrosaten, einwirkt, so erhält man kein definirtes Produkt. Mit wasserfreier Blausäure findet keine Reaction statt. Mit Phosphortrichlorid, resp. Phosphorpentachlorid bei 150° erwärmt, blieb es unverändert, doch wurde es bei 170° durch Phosphorpentachlorid vollständig verkohlt.

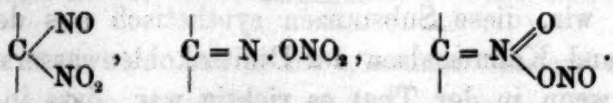
Diese Proben, neben vielen anderen Versuchen, von denen hier nicht die Rede ist, da sie, wie die vorhergehenden, negative Resultate lieferten, geben über die Constitution der untersuchten Körper keinen Aufschluss. Da sie sich durch Hydrolyse so glatt in Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure zersetzten, versuchten wir, diese Substanzen synthetisch aus den Säurechloriden und Kaliumsalzen der Dinitrokohlenwasserstoffe darzustellen; wenn in der That es richtig war, dass in letzteren Körpern das Kalium direct an Kohlenstoff gebunden ist, so sollte die Reaction vermuthlich nach folgender Gleichung stattfinden:

$$CH_3 . C(N_2O_4)K + Cl . COCH_3 = KCl + CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_3.$$

Wir erhielten jedoch in Gemisch mit Dinitrokohlenwasserstoffen, Flüssigkeiten, welche uns nicht zu reinigen gelangen, da sie durch Wasser oder Alkalien mit grosser Leichtigkeit sich in Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure zersetzten und wahrscheinlich als wahre Ester anzusehen sind, in welchen die Bindung zwischen den Radicalen durch Sauerstoff bedingt ist; wir können daher über diese Annahme nichts mit Bestimmtheit sagen, doch würde es nach diesen vorläufigen Versuchen scheinen, dass die Salze der Dinitrokohlenwasserstoffe einer hydroxylischen Form entsprechen, ganz in derselben Weise, wie einige Chemiker für die Mononitroverbindungen angenommen haben.

Kurz gefasst, das Einzige was uns über die Structur dieser neuen Körper zweifellos scheint, ist, dass die CO-Gruppe direct am Kohlenstoff des die N_2O_4-Gruppe enthaltenden Radicals gebunden ist. In der That entstehen sie aus Verbindungen, bei welchen diese Bindung schon vorhanden ist, d. h. aus den Ketonen durch Einwirkung von Salpetersäure und aus Isonitrosoketonen durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd. Ob nun die zwei Stickstoffatome entweder mit einander oder direct an dem Kohlenstoff, oder am letzteren durch die Vermittlung von Sauerstoff gebunden sind, können wir nicht versichern, da alle zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche entweder die Substanz unverändert zurückliessen, oder sie in Fettsäure und Dinitrokohlenwasserstoff verwandelten.

Das Stickstofftetroxyd wirkt auf die Ketoxime in verschiedener Weise ein. Bei dem Pinakolinoxim tauscht es die NOH-Gruppe gegen die N_2O_2-Gruppe aus.[1]) Bei den aliphatischen Ketoximen wird die Isonitrosogruppe mit N_2O_3 substituirt, indem sich die Pseudonitrole bilden[2]), für die noch nicht mit Sicherheit bestimmt ist, welche der drei folgenden Gruppen ihnen gehört:

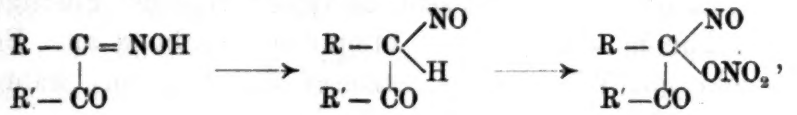


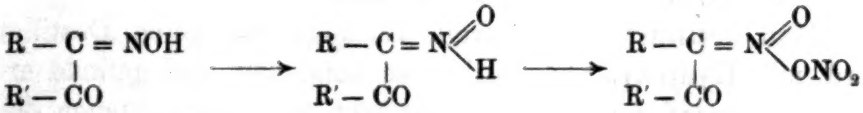
Endlich wirkt das Stickstofftetroxyd auf Benzophenon- und Acetophenonoxim[3]) in der Weise, dass an Stelle der NOH-

[1]) Scholl, Ber. 28, 1361, (1895). [2]) Scholl, das. 21, 509, (1888).
[3]) Scholl, das. 23, 3490, (1890).

Gruppe die Gruppe N_2O_4 eintritt, indem sich secundäre Dinitrokohlenwasserstoffe bilden, in denen einige Chemiker eine der folgenden Gruppen annehmen:

Die aliphatischen Isonitrosoketone verhalten sich gegen Stickstofftetroxyd wie das Benzophenonoxim, da an die Stelle der NOH-Gruppe die Gruppe N_2O_4 eintritt, und bei den verschiedenen Hypothesen, welche gemacht werden, kann man auch annehmen, dass die Umwandlung des Isonitrosoketons nach einer der folgenden Weisen stattfindet:





Auf diese Formeln, die wir für die wahrscheinlichsten halten, legen wir keinen höheren Werth als auf eine einfache Hypothese, da viele andere ausgedacht werden können. Der Widerstand dieser Substanzen gegen einige Reagentien, und die Leichtigkeit, mit welcher sie durch Wasser zersetzt werden, bieten beim Studium dieser Körper grosse Schwierigkeit, da ihre Constitution in naher Beziehung zu der noch unbekannten der Dinitrokohlenwasserstoffe steht, als deren Acylderivate sie angesehen werden können.

Es ist hier kaum nothwendig zu erwähnen, dass die Thatsache, die Acyldinitrokohlenwasserstoffe unter den Oxydationsprodukten der Ketone mit Salpetersäure gefunden zu haben, uns auf keinen Fall verpflichtet, das, was wir über den Verlauf der in der letzten Mittheilung vorgelegten und bewiesenen Reaction vorausgesetzt haben, abzuändern, d. h. dass zuerst Isonitrosoketone entstehen, welche theils durch Hydrolyse die Diketone liefern, theils sich in Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure verwandeln durch die von **Behrend** und **Tryller** angegebene Vermittlung der Nitrolsäuren. Wir müssen hier nur hinzufügen, dass ein Theil von dem Isonitrosoketon, indem

es auf das von der Salpetersäure herkommende Stickstofftetroxyd einwirkt, die Acyldinitrokohlenwasserstoffe bildet, welche entweder, theilweise wenigstens, unverändert bleiben, oder wenn sie zu leicht durch verdünnte Säuren zerlegbar sind, sich vollständig in Dinitrokohlenwasserstoff und Fettsäure zersetzen.

Experimenteller Theil.

Diäthylketon.

Die Oxydation wurde unter ganz denselben Bedingungen, wie auf S. 502 unserer vorher citirten Abhandlung angegeben ist, ausgeführt; sie verläuft sehr energisch, und die Flüssigkeit nimmt schon in der Kälte die braunrothe Färbung an. Beim Behandeln mit Wasser löst letzteres das Diketon, während das Dinitroäthan ungelöst zurückbleibt.

Man destillirt die wässrige Lösung, das gelbe Destillat wird mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt und gelinde erwärmt, worauf es sich bald entfärbt und beim Stehen das Dioxim des Acetylpropionyls abscheidet, welches ungefähr 24% des angewandten Ketons darstellt.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet es glänzende Blättchen, die bei 172°—173° schmelzen, nicht bei 171°, wie in unserer vorhergegangenen Abhandlung angegeben wurde.

	Berechnet für $C_5H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
N	21,53	21,12 %.

Das von der wässrigen Lösung getrennte Dinitroäthan wird in Wasser suspendirt, mit Kaliumcarbonat stark alkalisch gemacht und die Flüssigkeit sorgfältig mit Aether extrahirt, um jede Spur von in Carbonat unlöslichen Substanzen zu entfernen. Man säuert dann mit Salzsäure (welche verdünnt sein muss, damit der Dinitrokohlenwasserstoff nicht zersetzt werde) und extrahirt gleich nachher mit Aether; die ätherische Lösung wird zur vollständigen Entfernung der Salzsäure mit Wasser sorgfältig gewaschen, sodann das Lösungsmittel abdestillirt, und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Dinitroäthan destillirt über und wird, um es in das Kaliumsalz zu verwandeln, in Wasser suspendirt,

welches einen sehr kleinen Ueberschuss von Kaliumcarbonat enthält. Diese Lösung, auf dem Wasserbade eingedampft, lässt das Salz in Form von kleinen, gelben Prismen abscheiden, welche die dem Dinitroäthankalium gehörenden charakteristischen Eigenschaften besitzen, d. h. am Licht roth zu werden, um im Dunkeln die ursprüngliche Farbe zu erlangen. Das so erhaltene Salz beträgt 7% des angewandten Ketons.[1])

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,46 %.

Dipropylketon.

Die Reaction ist wenig energisch. Das erhaltene Produkt wird mit Wasser und einer Kaliumnitratlösung gewaschen (a. a. O. S. 503), die salpetersäurehaltigen Wässer und die Waschwässer mit Wasserdampf abdestillirt, und die übergegangene Flüssigkeit mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt.

Das gelbe Oel, welches den grössten Theil des Diketons und Dinitropropans enthält, behandelt man mit einer Kaliumcarbonatlösung und extrahirt nachher mit Aether; aus der alkalischen Lösung erhält man so das Dinitropropan in ganz derselben Weise, wie für Dinitroäthan angegeben wurde.

Beim Destilliren der aus der alkalischen Flüssigkeit getrennten ätherischen Lösung bleibt ein gelbes Oel zurück, welches mit gleichmolekularen Mengen von Hydroxylamin und Natriumcarbonat behandelt und nachher einige Zeit stehen gelassen wird. Es entstehen so das Dioxim des Diketons und das Dioxim des unverändert zurückgebliebenen Dipropylketons. Man destillirt dann mit Wasserdampf, und hört auf, sobald das Dioxim (dessen Ausbeute ca. 35% beträgt) überzugehen anfängt.

Das Destillat enthält Dipropylketoxim neben nicht unbeträchtlichen Mengen von Dinitropropan, welches aus der alkalischen Lösung in den Aether übergegangen ist. Um den Dinitrokohlenwasserstoff wieder zu bekommen, alkalisirt man

---

[1]) Es ist nicht überflüssig, zu erwähnen, dass es unbedingt nöthig ist, das oben angeführte Verfahren zur Reinigung des Dinitrokohlenwasserstoffes anzuwenden, da die eventuell vorhandenen fremdartigen Substanzen die Verharzung des Kaliumsalzes während des Verdampfens bewirken.

stark mit Kaliumhydroxyd, wäscht mehrmals die Lösung mit Aether aus, um das Ketoxim zu entfernen, säuert dann mit Salzsäure an und extrahirt wieder mit Aether.

Die gesammte Ausbeute an Dinitropropankalium beträgt 28%.

	Berechnet für $C_3H_5KN_2O_4$:	Gefunden:
K	22,67	22,42 %.

Das durch Oxydation von Dipropylketon,

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3 ,$$

erhaltene Diketon ist das Propionylbutyryl,

$$CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3 ,$$

welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde. Von letzterem untersuchten wir daher das Dioxim und das Osazon.

Propionylbutyryldioxim. — Das erhaltene Dioxim wird mit Benzol in der Kälte gewaschen und nachher aus verdünntem Alkohol krystallisirt, worin es ziemlich gut in der Wärme und wenig in der Kälte löslich ist. Es bildet glänzende Blättchen, die bei 167°—168° schmelzen.

	Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	17,72	17,41 %.

In Alkohol, Aether und Aceton löst es sich sehr leicht auch in der Kälte, in Wasser, Benzol und Ligroïn ist es sehr wenig löslich. Mit 20procent. Schwefelsäure destillirt, verwandelt es sich in das entsprechende Diketon, ein gelbes Oel, welches leichter als Wasser, und darin schwer löslich ist.

Propionylbutyrylosazon. — Propionylbutyryl wird mit der theoretischen Menge von in Alkohol gelöstem Phenylhydrazin am Rückflusskühler erwärmt; nach einigen Stunden verjagt man den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Petroleumäther und krystallisirt das Produkt aus verdünntem Alkohol. Man erhält auf diese Weise glänzende, wenig braungefärbte Blättchen, die bei 106° schmelzen.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_4$:	Gefunden:
N	18,18	18,49 %.

Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen es sehr leicht; in Wasser und Petroleumäther ist es unlöslich.

Palmiton.

Durch Behandlung von Palmiton mit Salpetersäure unter den für die anderen Ketone angewandten Bedingungen findet

keine Reaction statt. Mit Salpetersäure (D = 1,48) im geschlossenen Rohr während 8 Stunden bei 100° erwärmt, gab es Zersetzungsprodukte, die mit Wasserdampf nicht flüchtig waren, aber weder Diketon noch Dinitrokohlenwasserstoff.

Aethylpropylketon.

Bei dieser Nitrirung, welche in der gewönlichen Weise verläuft, entstehen, wie schon gesagt wurde, zwei Diketone und zwei Dinitrokohlenwasserstoffe.

Die salpetersäurehaltigen Wasser, neben den Waschwassern mit Wasserdampf destillirt, geben ein wenig Diketon, welches durch Hydroxylaminchlorhydrat in das entsprechende Dioxim umgewandelt wird.

Das gelbe Oel, mit Kaliumcarbonat behandelt, wird nachher mit Aether extrahirt, und aus der alkalischen Lösung erhält man in der gewöhnlichen Weise den Dinitrokohlenwasserstoff. Die ätherische Lösung wird abdestillirt; den Rückstand behandelt man mit einer Lösung von gleichmolekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat, lässt einige Zeit stehen, und destillirt dann mit Wasserdampf, um das Aethylpropylketoxim aus der Mischung der nicht flüchtigen Dioxime zu trennen, welche 32% des angewandten Ketons darstellen.

Gemisch der Dioxime. — Dass die zwei isomeren Diketone, welche aus der Oxydation von Aethylpropylketon entstehen, α-Diketone sind, ergiebt sich aus der Thatsache, dass ihnen zwei Dioxime entsprechen, welche sich in den Alkalihydraten ohne Färbung lösen. Das von uns erhaltene Gemisch der Dioxime schmilzt, nachdem es mit Benzol gewaschen wurde, ohne weitere Reinigung bei 151°—152°, und gab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_6H_{12}N_2O_2$ gut übereinstimmen.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	18,94	19,27 %.

Dass es sich wirklich um eine Mischung handelt, ergiebt sich daraus, dass man durch fortgesetztes Umkrystalliren aus verdünntem Alkohol Portionen erhält, welche bei 156°—159°, resp. 160°—166° schmelzen. Man kann jedoch nicht zu einer vollkommenen Trennung beider Isomeren durch Umkrystalliren

aus Alkohol gelangen; bessere Resultate werden dagegen mit den Osazonen erzielt.

Die beiden eben erwähnten Portionen wurden für sich mit 20procent. Schwefelsäure nach den Angaben von v. Pechmann destillirt, und die erhaltenen Diketone durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin in die Osazone umgewandelt. Beim Krystallisiren der Produkte aus Alkohol erhielt man so aus der, dem höher schmelzenden Dioxim entsprechenden Portion ein bei 135°—136° schmelzendes Osazon, und aus der anderen ein mit dem vorhergehenden isomeres Osazon, welches bei 160°—161° schmilzt, indem es einige Grade zuvor weich wird. Diese beiden Körper besitzen eine der empirischen Formel $C_{18}H_{22}N_4$ entsprechende Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4$:	Gefunden: 1.	2.
N	19,04	19,31	18,99 %

Das bei 135°—136° schmelzende Osazon ist identisch mit dem schon bekannten des Acetylbutyryls[1]); das andere, bei 160°—161° schmelzende, leitet sich sicher aus dem noch unbekannten Diketon Dipropionyl ab[2]), und bildet gelbe Prismen, die in Alkohol wenig löslich sind und sich am Licht braun färben.

Durch Oxydation des Aethylpropylketons,

$$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3,$$

erhält man also Acetylbutyryl, $CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$, und Dipropionyl, $CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_3$.

Gemisch der Kaliumsalze der Dinitrokohlenwasserstoffe. — Den zwei Diketonen entsprechend, wurden auch zwei Dinitrokohlenwasserstoffe erhalten, d. h. das Dinitroäthan und das Dinitropropan.

Das Gemisch der Kaliumsalze wurde dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, worauf einige Krystalle (diejenigen des Dinitroäthankaliums) eine rothe Farbe annahmen, während die anderen

---

[1]) v. Pechmann, Ber. 22, 2119, (1889).

[2]) Dieser Körper stellt das eigentliche Dipropionyl dar. Die mit diesem Namen von Nasini und Anderlini (Gazz. Chim. 24, I, 162, (1894)) bezeichnete Substanz wurde später von letzterem Chemiker als Dipropionat des Diäthylacetylenglycols erkannt.

ihre Farbe behielten, so dass eine mechanische Trennung leicht ausführbar war. Das rothe Salz nahm im Dunkeln langsam die primitive gelbe Färbung wieder an, und es ist daher kein Zweifel, dass es Dinitroäthankalium sei, obwohl es nicht analysirt werden konnte, da beim Versuche zu seiner Reinigung Zersetzung stattfand. Das gelbe Salz, welches seine Färbung behalten hatte, wurde aus Wasser umkrystallisirt und erwies sich bei der Analyse als Dinitropropankalium.

	Berechnet für $C_3H_5KN_2O_4$:	Gefunden:
K	22,67	22,39 %.

Aethylisopropylketon.

Das Nitrirungsprodukt wird im Scheidetrichter mit Wasser behandelt und kalt stehen gelassen; aus dem oben schwimmenden Oel scheiden sich nach kurzer Zeit reichlich lange Nadeln ab, die farblos sind (A).

Die gelben, salpetersäurehaltigen Wässer werden verdünnt und mit Wasserdampf destillirt. Es geht als Diketon ein gelbes Oel über, welches mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt und gelinde erwärmt, nach einiger Zeit eine weisse, in Benzol fast vollständig lösliche Substanz liefert. Die kleine unlösliche Portion schmilzt bei 155°—158° und ist Dioxim; der lösliche Antheil krystallisirt aus Wasser in prachtvollen Nadeln, welche bei 85°—94° schmelzen.

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N	10,85	10,57 %.

Letztere Substanz ist ein Gemisch der zwei Monoxime des Acetylisobutyryls, von denen das eine, $CH_3.CO.C(HOH).CH(CH_3)_2$, bei 75° schmilzt[1]), das andere, $CH_3.C(NOH).CO.CH(CH_3)_2$, bei 94°.[2]) Sie liefern in der That, wenn man sie mit gleichmolekularen Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat behandelt, ein einziges Dioxim, nämlich das dem Acetylisobutyryl entsprechende.

Das gelbe Oel, welches die suspendirte feste Substanz (A) enthält, wird von dieser durch Filtration mittelst Glaswolle

[1]) Westemberger, Ber. 16, 2991, (1884).

[2]) Dieses Isonitrosoketon und das entsprechende Dioxim werden von Ponzio beschrieben werden in der oben citirten Abhandlung, betreffend die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Isonitrosoketone.

befreit und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die leichtflüchtigen Portionen enthalten besonders Diketon neben unverändertem Aethylisopropylketon. Man behandelt sie zuerst mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat, dann, um die Reaction zu vervollständigen, mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumhydrat und schüttelt nachher mit Aether aus, wobei letzterer beide Oxime aufnimmt, d. h. das Dioxim des Acetylisobutyryls, welches identisch mit demjenigen von Ponzio erhaltenen ist, und das Aethylisopropylketoxim, welches durch Destillation mit Wasserdampf entfernt wird.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	18,94	19,11 %.

Die aus dem Oel durch Destillation mit Wasserdampf erhaltenen schwer flüchtigen Portionen enthalten hauptsächlich Dinitroäthan; sie werden mit kohlensaurem Kalium alkalisirt, und nach wiederholtem Waschen mit Aether wird aus ihnen, in der schon oftmals angegebenen Weise, das Kaliumsalz des Dinitrokohlenwasserstoffs erhalten.

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
N	24,68	24,57 %.

Die feste Substanz (A), die sich aus dem Oel durch Stehenlassen abgeschieden hatte, krystallisirt man aus Schwefelkohlenstoff um, worin sie in der Kälte sehr wenig löslich ist; sie bildet sehr feine Nadeln von kampherartigem Geruch, welche bei 58° schmelzen und in den organischen Lösungsmitteln löslich sind.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	37,89	37,98 %	—
H	5,26	5,05 „	—
N	14,73	—	14,62 %.

Die Zusammensetzung dieses Körpers stimmt daher mit derjenigen eines Isobutyryldinitroäthans

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH(CH_3)_2$$

überein. Sein Verhalten gegen die Reagentien ist das nämliche wie für seine Homologen angegeben werden wird, doch ist der Widerstand der Einwirkung von Wasser gegenüber etwas geringer.

Aethylisobutylketon.

Die Nitrirung ist ziemlich lebhaft und geht in der gewöhnlichen Weise von statten. Durch Hinzufügen von Wasser und nachheriges Stehenlassen an kaltem Orte scheidet sich aus dem obenstehenden Oel eine feste Substanz (A) ab. Man kann auch das Oel mit Aether durch Ausschütteln aufnehmen, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz trocknen und den nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltenen öligen Rückstand sich selbst überlassen, wobei nach kurzer Zeit die Abscheidung der oben erwähnten festen Substanz anfängt.

Das aus dem festen Theil durch Dekantiren oder Filtriren mit Glaswolle abgeschiedene Oel, welches den Dinitrokohlenwasserstoff, das Diketon und das unveränderte Aethylisobutylketon enthält, wird in Wasser suspendirt und zuerst mit Natriumcarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat (wodurch nach kurzem Stehenlassen an einem kalten Orte besonders das Dioxim entsteht), dann wieder mit neuem Hydroxylaminchlorhydrat und einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd behandelt.

Da man aus Aethylisobutylketon

$$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$$

(wie beim Aethylpropylketon) die Entstehung zweier Dinitrokohlenwasserstoffe, d. h. des Dinitroäthans und Dinitroisobutans voraussetzen kann, so haben wir das in gewöhnlicher Weise aus der alkalischen Flüssigkeit erhaltene Dinitroderivat der fractionirten Destillation mit Wasserdampf unterworfen; durch Verwandeln der successiven Portionen in ihre Kaliumsalze haben wir gefunden, dass ausschliesslich Dinitroäthan entsteht; die aus den extremen Portionen der fractionirten Destillation erhaltenen Kaliumsalze verhielten sich in der That dem Licht gegenüber wie das Dinitroäthankalium und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden: 1.	2.
K	24,68	24,33	24,50 %.

Wie für die Dinitrokohlenwasserstoffe, so kann man auch die Entstehung zweier isomerer Diketone, das Acetylisobutyryl, $CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$, und das Propionylisobutyryl, $CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH(CH_3)_2$, vorhersehen.

Das in der oben angegebenen Weise erhaltene Dioxim wurde aus Benzol krystallisirt, worin es wenig löslich ist, dann aus verdünntem Alkohol; es bildet glänzende Nadeln, welche, wie das Dioxim des Acetylisovaleryls [1]), bei 171°—172° schmelzen.

	Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	17,72	18,08 %.

Da aber fast alle Dioxime der α-Diketone ungefähr denselben Schmelzpunkt zeigen, und der dem Propionylisobutyryl entsprechende nicht bekannt ist, so haben wir das von uns erhaltene Dioxim, um es sicher zu identificiren, nach der Methode von v. Pechmann für hochmolekulare Dioxime [2]) in das entsprechende Diketon verwandelt, und aus diesem ein Osazon erhalten, welches bei 116° schmilzt und identisch mit demjenigen des Acetylisovaleryls ist.[3])

Beim Abdestilliren der aus der Krystallisation des Dioxims erhaltenen Benzolmutterlaugen blieb eine sehr kleine Menge (ca. 0,4 Grm. aus 40 Grm. Aethylisobutylketon) einer Substanz zurück, welche sehr löslich in Benzin ist, bei 125°—126° schmilzt und einer Stickstoffbestimmung zufolge identisch mit Acetylisovaleryldioxim zu sein scheint.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,72	17,40 %.

Wir haben von ihr zu wenig erhalten, um sie vollständig zu reinigen und mit Sicherheit zu charakterisiren, d. h. einer Kohlenwasserstoffbestimmung zu unterwerfen und sie in das Osazon umzuwandeln; doch wenn man den zu niedrigen Schmelzpunkt berücksichtigt, scheint es uns wenig wahrscheinlich, dass sie sich von dem Propionylisobutyryl ableitet, d. h. von dem Diketon, dessen Entstehung man vorhersehen konnte. Es ist daher bis zum Gegenbeweis festzuhalten, dass bei der Oxydation des Aethylisobutylketons ein einziges Diketon (das Acetylisovaleryl) entsteht, und betreffs der sehr kleinen Menge der bei 125°—126° schmelzenden Substanz halten wir uns auch nicht berechtigt anzunehmen, dass es sich um ein Stereoïsomeres des Acetylisovaleryldioxims handelt, da wir keinen zweckmässigen Versuch anstellen konnten.

---

[1]) v. Pechmann, Ber. 22, 2123, (1889). [2]) v. Pechmann, das. S. 2132.
[3]) v. Pechmann, a. a. O.

Die feste Substanz (A), welche sich aus dem Reactionsprodukte durch Stehenlassen abscheidet und von der schon im Anfang gesprochen wurde, beträgt nach dem Umkrystallisiren aus bei 50°—80° siedendem Petroleumäther 7% des angewandten Ketons. Der Analyse unterworfen, gab sie Zahlen, welche mit der Formel $CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$ eines Isovaleryldinitroäthans übereinstimmen.

	Berechnet für $C_7H_{12}N_2O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	41,17	41,35 %	—
H	5,88	6,07 „	—
N	13,72	—	13,93 %.

Sie bildet breite Blättchen von kampherartigem Geruch, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig aber in Petroleumäther. Bei Gegenwart von Wasser ist sie wenig beständig, und durch Kochen mit letzterem oder mit Alkohol zersetzt sie sich in Isovaleriansäure und Dinitroäthan:

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2 + H_2O = CH_3 . CH(N_2O_4) + COOH . CH_2 . CH(CH_3)_2.$$

Auch wenn man sie in geschlossenem Fläschchen aufbewahrt, riecht sie nach einiger Zeit nach Valeriansäure, während ölige Tropfen an den Wandungen des Gefässes sichtbar werden. Mit Alkalicarbonat-, resp. Alkalihydratlösung tritt die Zersetzung sehr leicht ein, mit Natriumbicarbonat ist sie dagegen sehr langsam. Die kalten, verdünnten Säuren zersetzen sie nicht so rasch wie die Alkalien; der Einwirkung von wasserfreien Säuren widersteht diese Substanz, man kann sie in der That in conc. Schwefelsäure und in Eisessig lösen und sie aus diesen Lösungen durch Wasser wieder fällen.

In geschlossenem Rohr mit Phosphortrichloridüberschuss auf 150° erwärmt, blieb sie unverändert, indem nur eine geringe Braunfärbung in der Flüssigkeit stattfand. Auch durch Erwärmen bei derselben Temperatur mit Phosphorpentachlorid trat keine Veränderung ein, jedoch bei 170° wurde sie vollständig verkohlt.

Turin, Universitätslaboratorium.

Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Sulfone.

II. Ueber das Additionsvermögen ungesättigter Sulfone gegenüber Halogen und Halogenwasserstoff;

von

J. Troeger und A. Hinze.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Durch Wechselwirkung von sulfinsauren Salzen und Allylbromid gelangt man, wie R. Otto[1]) zuerst gezeigt hat, zu ungesättigten Sulfonen der Allylreihe. Auf diese Weise sind nachfolgende Sulfone dargestellt worden: Phenylallylsulfon[2]), p-Tolylallylsulfon[3]), o-Tolylallylsulfon[4]), β-Naphtyl- und α-Naphtylallylsulfon.[5]) Diese angeführten ungesättigten Sulfone sind schon mehr oder weniger auf ihre Additionsfähigkeit geprüft; soweit dies nicht geschehen, soll die nachstehende Arbeit diese Lücke ausfüllen; doch werden wir der Vollständigkeit und besseren Uebersichtlichkeit wegen die bereits in früheren Arbeiten besprochenen Verbindungen hier nochmals anführen. Bei der Darstellung der erwähnten Additionsprodukte wurde besondere Sorgfalt auf einen eventuellen Nachweis von stereoisomeren Verbindungen verwendet, doch sind uns bisher bei keiner der unten angeführten Verbindungen stereoisomere Formen aufgefallen. Zu dieser Prüfung wurden wir einerseits durch das asymmetrische Kohlenstoffatom, welches, wie beispielsweise aus dem Phenylallylsulfondibromid:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot Br \\ | \\ CH \cdot Br \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2C_6H_5 \end{array}$$

ersichtlich wird, in all den additionellen Verbindungen enthalten ist, andrerseits aber auch durch das Auftreten von stereoisomeren Formen, wie solche bei der Einwirkung von benzolsulfin-

---

[1]) R. Otto, Ann. Chem. **283**, 181. [2]) R. Otto, das. S. 185.
[3]) R. Otto, das. S. 185.
[4]) J. Troeger u. W. Voigtländer-Tetzner, dies. Journ. [2] **54**, 529.
[5]) J. Troeger u. K. Artmann, dies. Journ. [2] **53**, 484.

saurem Salz auf das Dibromid des Allylphenylsulfons von R. Otto[1]) sowie von β-naphtalinsulfinsaurem Salz auf das Dibromid des β-Naphtylallylsulfons von J. Troeger und K. Artmann[2]) beobachtet sind, veranlasst.

Im Anschluss an diese additionellen Verbindungen der ungesättigten Sulfone haben wir das Verhalten der Dibromadditionsprodukte gegen Wasser unter Druck geprüft. Während nämlich das Phenylallylsulfondibromid beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in eine glycolartige Verbindung übergeht, wie dies von R. Otto[3]) nachgewiesen ist, zeigt bei einer gleichen Behandlung das β-Naphtylallylsulfondibromid einen Austausch der beiden Bromatome gegen Sauerstoff. Es war nach diesem verschiedenartigen Verhalten dieser beiden Dibromide gegen Wasser von Interesse, auch die bisher noch nicht in dieser Hinsicht geprüften Dibromide zu untersuchen. Im Weiteren aber handelt es sich auch um den Constitutionsbeweis der Wasserumsetzungsprodukte der Dibromide der Naphtalinreihe. Leider sind uns hier experimentelle Schwierigkeiten entgegengetreten, die trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gehoben werden konnten und die uns vorläufig einen endgiltigen Abschluss unmöglich machten.

A. Einwirkung von Chlor auf die ungesättigten Sulfone.

Die Anlagerung von Chlor an die ungesättigten Sulfone wurde in der Weise erzielt, dass man das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Sulfon in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche, deren Stöpsel behufs besseren Schliessens etwas angefettet ist, einträgt. Bereits nach kurzem Stehen macht sich das Verschwinden der Chlorfärbung bemerkbar, während beim Oeffnen der Flasche in Folge der Absorption ein luftverdünnter Raum wahrzunehmen ist. Fast stets waren beim Oeffnen des Gefässes geringe Mengen von Halogenwasserstoff zu erkennen, die nur durch irgend einen secundären Process entstanden sein können. Ist nach einigem Stehen alles Chlor absorbirt, was an einer Entfärbung des über der Lösung befindlichen Gas-

[1]) R. Otto, Ann. Chem. **283**, 199.
[2]) J. Troeger u. K. Artmann, dies. Journ. [2] **53**, 496.
[3]) R. Otto, Ann. Chem. **283**, 189.

volumens leicht erkannt wird, so füllt man die Flasche abermals mit Chlor und wiederholt dasselbe eventuell so oft, bis ein deutlicher Ueberschuss von Chlor sichtbar ist. Alsdann wird die Tetrachlorkohlenstofflösung durch Erhitzen auf dem Wasserbade von überschüssigem Chlor und Tetrachlorkohlenstoff befreit. Liegt in dem ungesättigten Sulfon, an das Chlor angelagert werden soll, ein öliges Produkt vor, so kann man auch das Chlor direct auf das Oel, ohne jedwede Anwendung eines Lösungsmittels einwirken lassen.

Phenylallylsulfondichlorid,

$$\begin{array}{l} CH_2 . Cl \\ | \\ CH . Cl \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_6H_5. \end{array}$$

Die Anlagerung von Chlor an das ölige Allylphenylsulfon geschieht am besten, wenn man das Sulfon in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff löst und dann Chlor in der beschriebenen Weise einwirken lässt. Ist die Menge des angewandten Lösungsmittels nicht zu gross, so scheidet sich schon nach vollendeter Einwirkung das Chloradditionsprodukt in fester Form an der Gefässwand ab. Gereinigt wird das Reactionsprodukt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn. Man erhält es so in feinen, weissen Nadeln, die bei 72°—73° schmelzen und in Methylalkohol und Essigäther sehr leicht löslich sind.

Nachstehende Analyse bestätigt die Zusammensetzung

$$C_9H_{10}SO_2Cl_2 = C_6H_5SO_2 . C_3H_5Cl_2.$$

Analyse I.

0,2071 Grm. Substanz gaben 0,2320 Grm. AgCl = 0,05739 Grm. Cl = 27,71 % Cl.

Die angeführte Formel $C_9H_{10}SO_2Cl_2$ verlangt 28,06 % Cl.

p-Tolylallylsulfondichlorid,

$$CH_2 . Cl . CH . Cl . CH_2SO_2 . C_7H_7 . (p).$$

Wird analog wie das entsprechende Phenylderivat dargestellt. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet es weisse Nadeln vom Schmelzp. 78°—79°.

Analyse I.

0,1340 Grm. Substanz gaben 0,1405 Grm. AgCl = 0,03476 Grm. Cl = 25,9 % Cl.

Analyse II.

0,1702 Grm. Substanz gaben 0,1832 Grm. AgCl = 0,04532 Grm. Cl = 26,62 % Cl.

Die Formel $C_{10}H_{12}SO_2 . Cl_2 = C_7H_7SO_2 . C_3H_5Cl_2$ fordert 26,59 % Cl.

o-Tolylallylsulfondichlorid, $CH_2 . Cl . CH . Cl . CH_2SO_2 . C_7H_7$ (o).

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Einwirkung von Chlor auf das ölige o-Tolylallylsulfon ohne Anwendung eines Lösungsmittels. Das so gewonnene Dichlorid bildet ein goldgelbes Oel.

Analyse:

0,2350 Grm. Substanz gaben 0,2475 Grm. AgCl = 0,06123 Grm. Cl = 26,06 % Cl.

Der Chlorgehalt gemäss der Formel $C_{10}H_{12}SO_2Cl_2$ beträgt 26,59 % Cl.

α-Naphtylallylsulfondichlorid, $CH_2 . Cl . CHCl . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7$ (α).

Das Dichlorid hinterbleibt nach dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs als dunkelgelbes Oel, das beim Stehen, selbst in der Kälte nicht erstarrt und beim längeren Stehen eine dicke, zähflüssige, gelblichweisse Masse bildet.

Analyse:

0,3702 Grm. Substanz gaben 0,3410 Grm. AgCl = 0,08436 Grm. Cl = 22,8 % Cl.

Der Chlorgehalt für die Formel $C_{13}H_{12}SO_2Cl_2 = C_{10}H_7SO_2C_3H_5Cl_2$ berechnet sich zu 23,4 % Cl.

β-Naphtylallylsulfondichlorid, $CH_2 . Cl . CH . Cl . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7$ (β).

Behandelt man das β-Naphtylallylsulfon in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Chlor, wie es oben angedeutet, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine weisse, krystallinische, etwas klebrige Masse. Eventuelle ölige Beimengungen lassen sich durch Waschen mit kaltem Aether entfernen. Zur Reinigung kann man entweder den in Aether schwer löslichen Antheil aus einer Mischung von Essigäther und Aether umkrystallisiren, oder man fällt zweckmässig aus der Essigätherlösung das Produkt mittelst Petroläther aus. Auf diese Weise erhält man weisse Krystalle vom Schmelzp. 104°—105°. Dieses so

gewonnene Dichlorid ist schwer löslich in kaltem Aether, sehr leicht löslich in Essigäther und so gut wie unlöslich in kaltem Petroläther. Erwähnt sei hier, dass bei wiederholter Darstellung dieses Dichlorides wir nicht immer zu einem festen Körper gelangt sind, sondern dass das Reactionsprodukt häufig eine zähflüssige Substanz darstellte. Durch Digestion mit kaltem Aether konnte aber immer ein fester Antheil daraus isolirt werden, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Essigäther und Aether bei den verschiedenen Versuchen zwischen 103° und 110° schwankte. Es lag hier der Gedanke sehr nahe, dass der ölige, sowie der krystallinische Antheil zwei stereoisomere Formen darstellen, ein exacter Beweis war hierfür jedoch nicht zu erbringen, da eine Chlorbestimmung des öligen Bestandtheiles einen für ein Dichlorid zu hohen Chlorgehalt ergab, so dass die Annahme vielleicht gerechtfertigter erscheint, dass ausser der Anlagerung von Chlor vielleicht auch eine partielle Substitution von Chlor eingetreten ist, welche Veranlassung zu dem öligen Nebenprodukte gegeben hat.

Analyse des aus Essigätherlösung mit Petroläther ausgefällten Produktes vom Schmelzp. 104°—105°.

0,2045 Grm. Substanz gaben 0,1916 Grm. AgCl = 0,04739 Grm. Cl = 23,17% Cl.

Die Formel $C_{13}H_{12}SO_2Cl_2$ verlangt 23,4% Cl.

Von dem aus dem öligen Reactionsprodukte durch kalten Aether abgeschiedenen krystallinischen Antheile wurde gleichfalls eine Chlorbestimmung ausgeführt, doch führte auch diese zu einem höheren Chlorgehalt, so dass wohl auch hier eine weitergehende Substitution angenommen werden muss.

B. Einwirkung von Brom auf die ungesättigten Sulfone.

Die Anlagerung von Brom war schon bei den bisher bekannten ungesättigten Sulfonen der Allylreihe mit Ausnahme des α-Naphtylallylsulfons ausgeführt. Dieselbe erfolgt meist glatt, wenn man Brom langsam auf das in Eisessig gelöste Sulfon einwirken lässt. Nach vollendeter Einwirkung fällt man dann das Dibromid mit Wasser aus. Der Vollständigkeit halber und der besseren Uebersicht wegen mögen auch die schon bekannten Dibromadditionsprodukte nochmals aufgeführt sein.

Phenylallylsulfondibromid, $CH_2.Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_6H_5$.

Dasselbe ist von R. Otto[1]) bereits beschrieben und bildet schwach glänzende Blättchen vom Schmelzp. 80°.

p-Tolylallylsulfondibromid, $CH_2.Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_7H_7$ (p).

Für dieses zuerst von R. Otto[2]) dargestellte Bromid findet sich der Schmelzp. 81°—82° angegeben. Als wir dieses Bromid behufs weiterer Verarbeitung darstellten, fanden wir bei einem wiederholt umkrystallisirten Produkte den Schmelzp. 86°—87°, während ein von R. Otto herrührendes Präparat am gleichen Thermometer den oben angeführten, niedrigeren Schmelzpunkt zeigte. Vielleicht liegt in unserem Produkte das Dibromid in grösserer Reinheit vor.

o-Tolylallylsulfondibromid, $CH_2.Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_7H_7$ (o).

Dasselbe ist als Oel erhalten worden von J. Troeger und W. Voigtländer-Tetzner[3]) und konnte bisher nicht, ausser bei niederer Temperatur, in den festen Aggregatzustand übergeführt werden.

α-Naphtylallylsulfondibromid, $CH_2.Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$ (α).

Dieses bisher noch nicht beschriebene Dibromid wurde durch Erhitzen des in Eisessig gelösten α-Naphtylallylsulfons mit Brom im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhalten und bildet, in der üblichen Weise gereinigt, ein gelbes, zähes, allmählich verharzendes Oel.

Analyse:

0,1740 Grm. Substanz gaben 0,1650 Grm. AgBr = 0,07021 Grm. Br = 40,4% Br.

Die Formel $C_{13}H_{12}SO_2Br_2 = C_{10}H_7SO_2 . C_3H_5Br_2$ verlangt 40,8% Br.

---

[1]) R. Otto, Ann. Chem. 283, 188. [2]) R. Otto, das. S. 189.
[3]) J. Troeger u. W. Voigtländer-Tetzner, dies. Journ. [2] 54, 530.

β-Naphtylallylsulfondibromid,
$CH_2.Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$ (β).

Analog der α-Verbindung von J. Troeger und K. Artmann[1]) gewonnen, bildet dieses Dibromid feine, weisse Nädelchen vom Schmelzp. 85°.

C. Einwirkung von Jod auf die ungesättigten Sulfone.

Wie leicht aus der Litteratur zu ersehen ist, erfolgt die Aufnahme von Jod an ungesättigte Verbindungen nicht mit derselben Leichtigkeit wie diejenige von Brom oder Chlor. Entsprechende Versuche, die mit den ungesättigten Sulfonen ausgeführt worden sind, haben bisher zu keinem positiven Resultate geführt. Versucht wurde die Anlagerung von Jod, indem sowohl Eisessig als auch Schwefelkohlenstoff, sowie Jodkaliumlösung als Lösungsmittel verwendet wurden. Die Einwirkung erfolgte in der Wärme und in der Kälte, bei gewöhnlichem Druck und im geschlossenen Rohr, ohne dass hierbei eine Addition von Jod sich bemerkbar gemacht hätte. Gleichfalls erfolglos erwies sich längeres Stehen bei directem Sonnenlicht. Ob durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilberchlorid (eine Methode, die bei der Bestimmung der sog. Hübl'schen Jodzahl Verwendung findet) eine Jodanlagerung eintrat, liess sich nicht sicher entscheiden, wenigstens gelang es uns nicht, ein beständiges Jodadditionsprodukt zu isoliren.

D. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ungesättigten Sulfone.

Zur Ausführung dieser Versuche wurden die ungesättigten Sulfone mit Eisessigchlorwasserstoff mehrere Stunden lang im Rohr, schliesslich bis auf 200° erhitzt. Eine Anlagerung von Chlorwasserstoff war unter diesen Umständen nicht zu beobachten, wenigstens wurden bei der Verarbeitung immer nur die unveränderten Sulfone zurückerhalten. Aus der Litteratur ist zu ersehen, dass im Allgemeinen von den Halogenwasserstoffsäuren die Chlorwasserstoffsäure am schwierigsten von ungesättigten Verbindungen aufgenommen wird und dass ferner

[1]) J. Troeger u. K. Artmann, dies. Journ. [2] 53, 487.

bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, die bereits Wasserstoff gebunden enthalten (z. B. beim Aethylen, $CH_2 = CH_2$), die Additionsfähigkeit stark beeinträchtigt wird. So soll nach den Litteraturangaben Chlorwasserstoff vom Aethylen erst nach 200stündiger Einwirkung aufgenommen werden. Da eine Einwirkung bei den verschiedensten Temperaturen auch bei langstündigem Erhitzen eine theilweise Umwandlung nicht erkennen liess, so wurden weitere Versuche, bei denen die Zeit der Einwirkung in Betracht kam, nicht angestellt.

E. Einwirkung von Bromwasserstoff auf die ungesättigten Sulfone.

Um an die ungesättigten Sulfone Bromwasserstoff anzulagern, wurden dieselben mit Eisessigbromwasserstoff im geschlossenen Rohre mehrere Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Reactionprodukt wird dann mit Wasser aus der Eisessiglösung ausgefällt und mittelst Aether der Flüssigkeit entzogen. Den ätherischen Auszug schüttelt man dann wiederholt mit Wasser, bis letzteres keine saure Reaction mehr zeigt. Zur weiteren Reinigung wird hierauf die ätherische Lösung mit Thierkohle geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Aethers hinterbleibt dann das Bromwasserstoffadditionsprodukt

Monobrompropylphenylsulfon,
$C_6H_5.SO_2.CH_2.CH.Br.CH_3$.

Gewonnen aus dem Phenylallylsulfon und Eisessigbromwasserstoff, bildet dasselbe ein gelblich gefärbtes Oel.

Analyse:

0,1122 Grm. Substanz gaben 0,0798 Grm. AgBr = 0,03395 Grm. Br = 30,2 % Br.

Die Formel $C_6H_5SO_2 . C_3H_6Br$ fordert 30,4 % Br.

Monobrompropyl-p-tolylsulfon,
$CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_7H_7$ (p).

Dargestellt durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das p-Tolylallylsulfon, bildet dasselbe ein gelbes, dickes Oel.

Analyse:

0,1752 Grm. Substanz gaben 0,1172 Grm. AgBr = 0,04987 Grm. Br = 28,5 % Br.

Für die Formel $C_7H_7SO_2 . C_3H_6Br$ berechnet sich der Bromgehalt zu 28,8%.

Monobrompropyl-o-tolylsulfon, $CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_7H_7$ (o).

Dasselbe ist bereits von J. Troeger und W. Voigtländer-Tetzner[1]) gelegentlich einer Untersuchung über die o-Toluolsulfinsäure dargestellt worden und bildet gleichfalls ein gelbes Oel.

Monobrompropyl-α-naphtylsulfon, $CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$ (α).

Gewonnen aus dem α-Naphtylallylsulfon und Bromwasserstoff, stellt dasselbe ein dunkelgelbes Oel dar.

Analyse:

0,2095 Grm. Substanz gaben 0,1275 Grm. AgBr = 0,05425 Grm. Br = 25,8% Br.

Die Formel $C_{10}H_7SO_2 . C_3H_6Br$ fordert 25,6% Br.

Monobrompropyl-β-naphtylsulfon, $CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$ (β).

Wurde von J. Troeger und K. Artmann[2]) dargestellt und bildet weisse, körnige Krystalle vom Schmelzp. 124°.

F. Einwirkung von Jodwasserstoff auf die ungesättigten Sulfone.

Nachdem bereits J. Troeger und K. Artmann[3]) die Anlagerung von Jodwasserstoff an das β-Naphtylallylsulfon ausgeführt hatten und hierbei zu dem Monojodpropyl-β-naphtylsulfon, einem krystallinischen Produkte, gelangt waren, war es von Interesse, auch das Verhalten der übrigen ungesättigten Sulfone gegen Jodwasserstoff zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden die Sulfone mit Eisessigjodwasserstoff mehrere Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt. Nach dem Verdünnen des Rohrinhaltes mit Wasser wurden neben starker Jodabscheidung in allen Fällen nur dunkelbraune bis schwarze ölige Produkte

---

[1]) J. Troeger u. W. Voigtländer-Tetzner, dies. Journ. [2] 54, 531.
[2]) J. Troeger u. K. Artmann, das. 53, 490.
[3]) J. Troeger u. K. Artmann, das. S. 491.

erhalten. Die mittelst Aether entzogenen öligen Reactionsprodukte wurden zur Entfernung von freiem Jod in ätherischer Lösung wiederholt mit metallischem Quecksilber geschüttelt, mit Thierkohle behandelt und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aethers resultirten fast durchweg dunkel gefärbte Oele. Das α-Naphtylallylsulfon gab auf diese Weise mit Jodwasserstoff ein dunkelgelbes, öliges Reactionsprodukt, das durch Wasser schon eine theilweise Zersetzung in der Kälte erfuhr, unter Abscheidung eines rothen Körpers. Gleichfalls ein öliges, goldgelbes Reactionsprodukt ergab sich bei der Eiwirkung von Jodwasserstoff auf das p-Tolylallylsulfon. Schon nach kurzem Stehen färbte sich dieses Oel dunkler, um schliesslich ein schwarzes Oel zu geben. Auch dieses Oel wird durch Wasser beim Stehen in der Kälte, rascher in der Wärme unter Bildung eines rothen Körpers zersetzt. Dunkelbraune bis tiefschwarze Oele wurden schliesslich auch aus dem o-Tolylallylsulfon, sowie dem Phenylallylsulfon durch Anlagerung von Jodwasserstoff gewonnen. Da bei diesen letzteren Oelen weder Thierkohle noch Quecksilber eine Entfärbung bedingten, so wurde auf eine ausführliche Untersuchung dieser Jodwasserstoffadditionsprodukte verzichtet. Dass aber in diesen dunklen Oelen, die Wasser gegenüber ziemlich unbeständig sind, wirklich Additionsprodukte von Jodwasserstoff an die ungesättigten Sulfone vorliegen, mag die Analyse des aus dem Phenylallylsulfon und Jodwasserstoff erhaltenen Produktes beweisen.

Analyse:

0,3685 Grm. Substanz gaben 0,2691 Grm. AgJ = 0,1454 Grm. J = 39,5 % J.

Die Formel $C_6H_5SO_2 . C_3H_6J$ verlangt 40,9 % J.

Berücksichtigt man, dass eine völlige Reinigung des Oeles ausgeschlossen war, so unterliegt es nach der vorstehenden Analyse wohl keinem Zweifel, dass die Anlagerung von Jodwasserstoff an die ungesättigten Sulfone keinerlei Schwierigkeiten bietet. Da sie jedoch wenig erquickliche Produkte liefert, haben wir die weitere Untersuchung aufgegeben. Auffallend ist jedenfalls auch bei diesen Jodwasserstoffadditionsprodukten die mehr oder weniger grosse Zersetzlichkeit, die sie Wasser gegenüber besitzen. Das Auftreten des schon oben

erwähnten rothen Körpers bei einer durch Wasser bedingten Zersetzung scheint auf complicirtere Zersetzungsprocesse zurückzuführen zu sein, denn würde eine einfache Zersetzung der Jodwasserstoffadditionsprodukte eintreten, so würde es in erster Linie ein Austausch des Jodatomes gegen Hydroxyl sein. Es müsste sonach ein Alkohol gebildet werden, und dass ein solcher nach den bisher in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen eine tief rothe Farbe besitzen sollte, ist wohl kaum anzunehmen.

Der besseren Uebersichtlichkeit wegen möge nachstehend eine tabellarische Uebersicht der Additionsprodukte folgen:

	Anzulagernde Atomcomplexe					
Ungesättigte Sulfone	Chlor	Brom	Jod	HCl	HBr	HJ
Phenylallylsulfon . .	Kryst. Schmelzp. 72°—73°	Kryst. Schmelzp. 80°	—	—	Oel	Oel
p-Tolylallylsulfon . .	Kryst. Schmelzp. 78°—79°	Kryst. Schmelzp. 86°—87°	—	—	Oel	Oel
o-Tolylallylsulfon . .	Oel	Oel	—	—	Oel	Oel
α-Naphtylallylsulfon	Oel	Oel	—	—	Oel	Oel
β-Naphtylallylsulfon	Kryst. Schmelzp. 104°—105°	Kryst. Schmelzp. 85°	—	—	Kryst. Schmelzp. 124°	Kryst. Schmelzp. 106°

Eigenthümlich ist, wie aus dieser Tabelle zu ersehen, dass die Additionsprodukte, welche die ungesättigten Sulfone mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bilden, mit Ausnahme derjenigen des β-Naphtylallylsulfons nur Oele darstellen, sowie, dass das o-Tolylallylsulfon und das α-Naphtylallylsulfon weder mit Halogen noch mit Halogenwasserstoff krystallinische Additonsprodukte ergaben.

G. Einwirkung von Wasser auf die Dibromadditionsprodukte der ungesättigten Sulfone.

Bereits R. Otto[1]) hat gezeigt, dass das Dibromadditionsprodukt des Phenylallylsulfons bei mehrtägigem Erhitzen mit

[1]) R. Otto, Ann. Chem. 283, 189.

Wasser unter Druck einen Austausch der beiden Bromatome gegen Hydroxyle erfährt und dass hierbei ein zweiwerthiger Alkohol entsteht, dessen Constitution durch Darstellung einer Benzoylverbindung mit Sicherheit erwiesen ist. Nach diesem Ergebniss war es auffallend, dass die Einwirkung von Wasser auf das Dibromid des β-Naphtylallylsulfons eine Verbindung ergab, in der die beiden in dem ursprünglichen Dibromid enthaltenen Bromatome nur durch ein Sauerstoffatom vertreten waren und deren Constitution von J. Troeger und K. Artmann[1]) nicht erforscht werden konnte. Diese Lücke auszufüllen und auch andrerseits gleichzeitig das Verhalten der bisher noch nicht untersuchten Dibromide gegen Wasser zu prüfen, sollte eigentlich die Hauptaufgabe dieser Arbeit sein. Leider sind uns experimentelle Schwierigkeiten entgegengetreten, die eine vollständige Lösung dieser Frage uns vorläufig erschwerten resp. unmöglich machten.

Phenylallylsulfondibromid und Wasser.

Diese Umsetzung ist von R. Otto (a. a. O.) ausgeführt und ergab das Phenylsulfon-α-propylenglycol $C_6H_5SO_2 . C_3H_5(OH)_2$, lange, weisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 135°—136°. Dass in dieser Verbindung ein Glycol vorlag, wurde einerseits durch die Analyse, andrerseits durch eine Benzoylverbindung erkannt.

p-Tolylallylsulfondibromid und Wasser.

Um das Umsetzungsprodukt zu erhalten, wurde das Dibromid mit Wasser ca. 20 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt.

Von zwei Röhren, die unter vollständig gleichen Bedingungen behandelt waren, bestand der Rohrinhalt der einen aus einer sauer reagirenden Flüssigkeit und einem schwarzbraunen Harze, wurde deshalb nicht näher untersucht. Das zweite Rohr enthielt reichliche Krystallausscheidung, während die wässrige Flüssigkeit sehr stark sauer reagirte. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzp. 93°—95°.

[1]) J. Troeger u. K. Artmann, dies. Journ. [2] 53, 490.

Die nachstehende Analyse bestätigt, dass ein Glycol, das Mono-p-tolylpropylenglycol von der Formel $C_7H_7.SO_2.C_3H_5(OH)_2$ sich bei der Umsetzung des Dibromides mit Wasser gebildet hat.

Analyse:

0,2070 Grm. Substanz gaben 0,3960 Grm. CO_2 = 0,1080 Grm. C = 52,17% C und 0,1140 Grm. H_2O = 0,01266 Grm. H = 6,11% H.

	Berechnet für $C_7H_7.SO_2.C_3H_5(OH)_2$:		Gefunden:
C_{10}	120	52,17	52,17 % C
H_{14}	14	6,09	6,11 „ H
S	32	13,91 %	—
O_4	64	27,82 „	—
	230	99,99 %.	

o-Tolylallylsulfondibromid und Wasser.

In Gemeinschaft mit W. Voigtländer-Tetzner[1]) hat der eine von uns über diese Umsetzung kurz berichtet. Wir haben nun von Neuem diesen Versuch wiederholt, ohne jedoch zu einem positiven Resultat gelangt zu sein.

Bei diesen neuen Versuchen wurde eine verhältnismässig kleine Menge des öligen Dibromides mit viel Wasser in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase eingeschlossen und mindestens 40 Stunden lang auf ca. 130° erhitzt. Nach dieser Zeit war immer nur ein Teil des Bromides umgesetzt, während die klare wässrige Flüssigkeit stark saure Reaktion zeigte. Die filtrirte wässrige Lösung wurde nunmehr zur Gewinnung des Reactionsproduktes auf dem Wasserbade möglichst eingeengt und schied dann beim Erkalten weisse Krystallnadeln aus. Ein Umkrystallisiren aus Wasser war nicht zweckmässig, es wurde deshalb das Produkt behufs weiterer Reinigung in wenig kaltem Aether gelöst und aus der ätherischen Lösung mittelst Petroläther ausgefällt. Auf diese Weise erhält man den Körper in Form von schönen weissen Nadeln, deren Schmelzp. bei 75°—76° liegt. Auffallend ist an diesem Körper, dass er aus der wässrigen Lösung nur beim starken Einengen sich abscheidet, während er in Wasser sich als gar nicht sehr leicht löslich erweist. Die Bildung dieses Produktes erfolgte nur sehr schwierig und lieferte trotz wiederholt angestellter Versuche nur eine sehr geringe Menge wirklich reinen Materials. Mit der geringen

[1]) J. Troeger u. W. Voigtländer-Tetzner, dies. Journ. [2] 54, 531.

Menge, die uns zur Verfügung stand, wurde zwar eine Elementaranalyse ausgeführt, doch lieferte diese keine zufriedenstellenden Resultate. Der Kohlenstoffgehalt, der hierbei ermittelt wurde, stimmt annähernd auf eine Verbindung, die durch Ersatz der beiden Bromatome durch Sauerstoff resultiren würde, doch wurde der Wasserstoffgehalt für eine solche Verbindung zu hoch gefunden. Es scheint sonach hier wohl kaum eine glycolartige Verbindung zu entstehen, sondern die Reaction eher analog der Umsetzung der Naphtylallylsulfondibromide mit Wasser zu verlaufen. Da die Beschaffung einer zur Elementaranalyse hinreichenden Menge schon auf so grosse Schwierigkeiten stiess, so war die Frage nach der Constitution der bei der Einwirkung von Wasser auf das o-Tolylallylsulfondibromid gebildeten bromfreien Verbindung nur mit grossem Material- und Zeitaufwand zu entscheiden, und haben wir aus diesem Grunde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

α-Naphtylallylsulfondibromid und Wasser.

Die Einwirkung von Wasser auf das ölige α-Naphtylallylsulfondibromid erfolgte im Rohr bei 120°—140°. Nach mehrtägigem Erhitzen war immer nur ein Teil umgesetzt. Es wurde dann die über dem unzersetzten Oele befindliche Flüssigkeit, die saure Reaktion zeigte, filtrirt, und das in der Flüssigkeit suspendirte, aus Krystallnadeln bestehende Reactionsprodukt gesammelt, während das unveränderte Oel mit einer neuen Menge Wasser behufs weiterer Umsetzung von Neuem im Rohre erhitzt wurde. Auf diese Weise gelang uns die Darstellung einer zur Analyse hinreichenden Menge Substanz. Ein klein wenig besser gestaltete sich die Ausbeute, wenn zur Abstumpfung der bei dem Processe auftretenden Bromwasserstoffsäure dem Wasser etwas Barytwasser zugefügt wurde. Eine Reinigung des auf die eine oder andere Weise erzielten Reactionsproduktes konnte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser bewerkstelligt werden. Man erhält so farblose Blättchen vom Schmelzp. 127°.

Analyse I.

0,0655 Grm. Substanz gaben 0,1498 Grm. CO_2 = 0,04086 Grm. C = 62,4 % C und 0,0322 Grm. H_2O = 0,003566 Grm. H = 5,4 % H.

Analyse II.

0,0830 Grm. Substanz gaben 0,1925 Grm. CO_2 = 0,0525 Grm. C = 62,8 % C und 0,0465 Grm. H_2O = 0,00516 Grm. H = 6,2 % H.[1])

	Berechnet für $C_3H_5(OH)_2.SO_2.C_{10}H_7$:		Berechnet für $C_3H_5O.SO_2.C_{10}H_7$:			Gefunden:	
						1.	2.
C_{13}	156	58,64	C_{13}	156	62,90	62,4	62,8 %
H_{14}	14	5,26	H_{12}	12	4,84	5,4	6,2 „
S	32	12,03	S	32	12,90 %	—	—
O_4	64	24,06	O_3	48	19,36 „	—	—
	266	99,99		248	100,00 %.		

Berücksichtigt man die geringe Menge Substanz, die uns zur Analyse zur Verfügung stand, so ergaben die beiden Analysen ziemlich befriedigende Resultate für die Formel $C_3H_5O.SO_2.C_{10}H_7$.

Es muss demnach die Umsetzung des Dibromides mit Wasser im Sinne der nachstehenden Gleichung verlaufen sein.

$$C_3H_5Br_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O = (C_3H_5O)SO_2.C_{10}H_7 + 2\,HBr.$$

Die Reaction ist also ganz analog der Umsetzung des β-Naphtylallylsulfondibromids mit Wasser von Statten gegangen. Leider ist es uns nicht möglich gewesen, bei den ungünstigen Ausbeuten den Charakter dieser Verbindung festzustellen. Dass ein Alkylenoxyd hier entstanden, ist nach den bisher in dieser Richtung gesammelten Erfahrungen kaum anzunehmen. Wir lassen daher die Frage nach der Constitution dieser Verbindung offen und verweisen im Uebrigen auf die theoretischen Erwägungen, die der eine von uns in einer mit K. Artmann veröffentlichten Arbeit über die eventuelle Constitution der analogen β-Verbindung ausgesprochen hat.

β-Naphtylallylsulfondibromid und Wasser.

Diese Umsetzung, bereits von J. Troeger und K. Artmann[2]) ausgeführt, erfolgte ebenso schwierig wie bei der entsprechenden α-Verbindung und lieferte glänzend weisse Krystalle vom Schmelzp. 167°. Bei diesem Processe war genau wie in der α-Reihe nur ein Austausch der beiden Bromatome gegen Sauerstoff eingetreten.

---

[1]) Der Wasserstoffgehalt der zweiten Analyse ist etwas zu hoch ausgefallen; dieser Fehler dürfte durch die geringe Menge Substanz, die uns zur Analyse diente, veranlasst sein.

[2]) J. Troeger u. K. Artmann, dies. Journ. [2] 53, 487.

Aus dem letzteren Teile der Arbeit ist zu ersehen, dass die Dibromide der ungesättigten Sulfone nur verhältnissmässig schwierig mit Wasser sich umsetzen. Am glattesten verläuft der Process bei dem Phenyl- und p-Tolylallylsulfondibromid unter Bildung von Glycolen, während die entsprechenden Naphtylallylsulfondibromide mit Wasser nur äusserst schwierig reagiren und Verbindungen liefern, über deren Constitution wir vorläufig noch zweifelhaft sind. Dass ein Austausch von Bromatomen gegen Hydroxyl unter Umständen so träge von Statten geht, ist durchaus nichts Auffallendes, denn ein Blick in die Litteratur [1]) zeigt, wie schwierig das Aethylenbromid mit Wasser reagirt und dass nebenbei bei andauernder Einwirkung ausser dem Glycol auch noch Aldehyd entstehen kann. Zum Schluss möchten wir noch erwähnen, dass wir selbstverständlich auch andere Mittel als Wasser angewandt haben, um die Bromatome gegen Hydroxyl auszutauschen, leider aber immer in dieser Richtung ohne Erfolg gearbeitet haben.

Zur Kenntniss des im Kerne bromirten Phenacetins;

von

W. Vaubel.

Vor einiger Zeit [2]) beschrieb ich in diesem Journal einen durch directe Bromirung des Phenacetins erhaltenen Körper. Ich habe denselben noch etwas genauer untersucht und möchte hier kurz die erhaltenen Resultate anführen. Eine eingehendere Bearbeitung wird von anderer Seite erfolgen.

Das betreffende Bromphenacetin geht durch Kochen mit Kalilauge oder mit Säuren und Ueberführung in die Base in einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper über. In der oben erwähnten Abhandlung gab ich an, dass die betreffende Substanz bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sei und

---

[1]) Ann. Chem. **186**, 393 u. **196**, 353.

[2]) Dies. Journ. [2] **52**, 421.

daher wahrscheinlich mit dem von Staedel[1]) auf anderem Wege dargestellten Monobrom-p-phenetidin identisch sei. Dies ist demnach unrichtig. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 20°. Dagegen erstarrt die einmal geschmolzene Base mitunter nicht leicht, worauf auch die obige falsche Beobachtung zurückzuführen ist.

Ersetzt man die Amidogruppe durch Behandeln der Diazoverbindung mit Alkohol durch Wasserstoff, so erhält man ein dickflüssiges Oel von eigenartigem Geruch. Dasselbe ist im Stande, noch weiteres Brom aufzunehmen; hierbei kommt also die Aethoxygruppe zur Wirkung, und können wir daher dem Monobromphenacetin mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende

Constitution zuschreiben: $C_6H_3\begin{matrix}(1)\,NH.C_2H_3O\\(2)\,Br\\(4)\,OC_2H_5\end{matrix}$.

Vielleicht darf ich an diesem Orte noch die merkwürdige Thatsache erwähnen, dass die von der Firma vorm. Hofmann und Schötensack erfolgte Patentanmeldung in Betreff der Darstellung des Bromphenacetins zurückgewiesen wurde, weil die Bromirbarkeit des Phenacetins nichts Unerwartetes sei. Auf unsere Erwiderung hin wurde zunächst die Einspruch erhebende Firma abgewiesen; dieselbe erhob, ohne weitere wesentliche Momente beizubringen, von neuem Einspruch, und nun wurde unsere Anmeldung vom Patentamt abgewiesen. Meines Erachtens geschah dies sehr mit Unrecht, denn wenn p-Phenetidin und p-Aminoacetanilid nicht bromirbar sind, so ist doch sicher die Bromirbarkeit des Phenacetins etwas Unerwartetes. Auf solche Behauptungen hin, wie sie unsere Gegner vorbrachten, durfte meiner Meinung nach eine Versagung des Patentes nicht erfolgen. So behaupteten sie z. B., „Anilin und p-Toluidin lassen sich bromiren, aber nur schwierig und unter Arbeitsbedingungen, bei denen die Amidogruppe vor der Oxydation möglichst geschützt ist.“ Diese Ansicht ist absolut falsch. Eine sehr bekannte Methode der Gehaltsbestimmung der Aniline und Toluidine des Handels beruht auf der leichten und raschen Bromirbarkeit der betreffenden Basen. Eine weitere Behauptung war: „Dass zunächst

[1]) Ann. Chem. 217, 73.

Oxyalkylgruppen die Bromirbarkeit nicht hindern, beweisen die Beispiele des Anisols und des Hydrochinonmonomethyläthers, welche sich leicht bromiren lassen.“ In unserer Erwiderung auf diesen Punkt erwähnten wir Folgendes: „Die Hydroxylgruppe des Phenols bewirkt die Aufnahme von drei Atomen Brom in o- und p-Stellung, wie die Aminogruppe des Anilins; die Methoxylgruppe ruft dagegen nur noch die Aufnahme von einem Atom Brom in p-Stellung hervor. Sie kann also gar nicht etwas verhindern, was sie doch geradezu bewirkt. Dagegen im p-Phenetidin verhindert die Oxyalkylgruppe thatsächlich die Aufnahme des Broms und zwar die durch die Aminogruppe zu bewirkende Aufnahme in m-Stellung zum Oxyalkyl. Der Hydrochinomonomethyläther, welcher erst bei starkem Erhitzen in Eisessiglösung bromirbar ist, ist eben auch hier wieder eine Ausnahme, wie ja Hydrochinon bezüglich der Farbstoffbildung mit Diazolösung gegenüber dem p-Phenylendiamin eine Ausnahme ist.“

Dieser Auseinandersetzung habe ich an dieser Stelle nichts hinzuzufügen; sie scheint mir klar genug für die Richtigkeit unserer Auffassung zu sprechen.

Ueber die Ueberführung von Phenylhydrazin in Diazobenzol;

von

W. Vaubel.

Vor Kurzem veröffentlichte J. Altschul in diesem Journ. eine Abhandlung[1]), in welcher er die Umwandlung von Phenylhydrazin in Diazobenzol mittelst salpetriger Säure beschrieb. Da er unter den Arbeiten, welche die Bildung von Diazobenzol aus Phenylhydrazin betreffen, nur die von E. Fischer mittelst Quecksilberoxyd erwähnt, möchte ich mir den Hinweis erlauben, dass bereits L. Michaelis[2]) und von demselben unabhängig ich[3]) gleichfalls ein bromirtes Diazobenzol aus Phenylhydrazin durch Einwirkung von Brom erhalten haben. Neben dem p-Bromphenylhydrazin bildete sich ungefähr zur Hälfte p-Bromdiazobenzol.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 496.
[2]) Ber. **26**, 2190, 1893.
[3]) Dies. Journ. [2] **49**, 541.

Der Benzolkern;

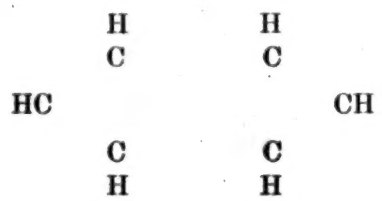
von

W. Vaubel.

VIII.

Ueber die Enantiomorphie der Benzolderivate.

In der zweiten Auflage seines Werkes über „die Lagerung der Atome im Raume“ bespricht van't Hoff die in Betreff des Benzols in Frage kommenden Formeln mit folgenden, nicht im Zusammenhange wiedergegebenen Worten: „Nur diejenigen Benzolformeln, welche die Kohlen- und Wasserstoffatome in einer Ebene enthalten, können der Enantiomorphie entgehen, bei der Prismenformel würde sich eine solche z. B. schon in den Bisubstitutionsprodukten einstellen. Bei Construktion des Benzols jedoch entsteht, falls Kekulé's Lehrsatz als Grundlage gewählt wird, die bekannte Differenz zwischen 1.2 und 1.6. Dieses Bedenken lässt sich jedoch damit beseitigen, dass in der tetraëdrischen Gruppirung nur die Ursache der schliesslichen Atomlagerung zu suchen ist, die dann im Benzol bei Anordnung in einer Ebene folgende wäre:



Die Tetraëder sind dann als Ursache der Gruppirung, nicht als etwas wirklich Vorhandenes zu betrachten.“

Le Bel[1]) und Lewkowitsch[2]) haben eine Reihe von Benzolderivaten untersucht, bei denen das Auftreten enantiomorpher Formen vermuthet werden konnte, jedoch ohne Erfolg.

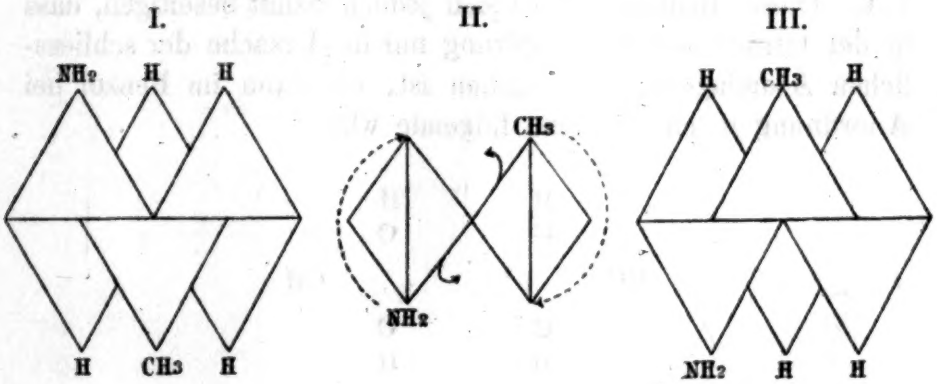
---

[1]) Bull. 38, 98.

[2]) Chem. Soc. 1888, 781.

Bei Anordnung der Kohlenstoffatome mit abwechselnd entgegengesetzter Richtung der an Wasserstoff gebundenen Valenzen, wie sie meine Benzolconfiguration zeigt, würden selbstverständlich schon bei Bisubstitutionsderivaten der o- und m-Reihe enantiomorphe Formen zu erwarten sein, vorausgesetzt, dass die Kohlenstoffatome immer dieselbe Lagerung behalten. Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, zumal ihnen die Möglichkeit der Bewegung gegeben ist.

Nehmen wir nun an, die Kohlenstoffatome führten Drehungen um die Aussenkanten aus, so vermögen wir drei verschiedene Phasen der Bewegung zu unterscheiden. Wir hätten also das Bild eines Bisubstitutionsderivates in drei Formen zu erwarten, wobei die Vorraussetzung gemacht wird, die Wasserstoffatome bezw. die anderen Substituenten bewegten sich bei der Drehung der Kohlenstoffatome nach dem Centrum und welchselten mit der Bindungsstelle derartig, dass sie sich an die vorher zur centrischen Bindung verwandten Ecken anlagern. Die vorher mit ihnen verbundenen Ecken vereinigen sich dann im Centrum.



Um in Fig. I von CH_3 zu NH_2 zu gelangen, muss ich den entgegengesetzten Weg einschlagen wie bei Fig. III. Die eine Form vermag sich also unter Bildung des Uebergangsstadiums in Fig. II in die andere umzuwandeln. Unter Annahme einer fortwährend hin und her pendelnden Bewegung, wie sie die Figuren zeigen, können also enantiomorphe Formen überhaupt nicht auftreten.

Nun erhebt sich die Frage, können wir für alle Substitutionsderivate des Benzols einen gleichen Wechsel der Lagerung annehmen, oder giebt es auch solche, bei denen dieselbe durch die Art der Substituenten, durch Verknüpfung derselben ausgeschlossen ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind derartige Fälle wohl möglich. Andererseits giebt es Ursachen genug, eine Bildung derselben zu verhindern. Nehmen wir z. B. die o-Aminobenzolsulfosäure in ihrem Uebergangsstadium und im Begriffe, die Bindung zwischen Amino- und Sulfogruppe vorzunehmen; hat sich nun ein Molekül einer bestimmten Form gebildet, so wird ein zweites durch die dadurch hervorgerufene Störung der Bewegung veranlasst, die gleiche Form anzunehmen. Andererseits kann auch durch die Einwirkung der noch in der Lösung vorhandenen Bestandtheile eine bestimmte Form bevorzugt werden. Selbst wenn eine Minderheit der anderen Form enstehen würde, wäre es wohl möglich, dass dieselbe durch die Macht der Majorität zur Umwandlung bestimmt würde.

Wir kämen also zu dem Schlusse, Enantiomorphie ist nach unserer Configuration leicht vermeidbar; sie ist möglich bei solchen Derivaten, bei welchen die Drehung der Benzolkohlenstoffatome um die äussere Kante verhindert wird, was bei den von Le Bel und Lewkowitsch untersuchten Substanzen, o-Toluidin, β-m-Homosalicylsäure, CH_3, COOH, OH 1.2.3, β-o-Homomethoxybenzoësäure, OH, CH_3, COOH, 1.2.3 und Methoxytoluylsäure, OCH_3, CH_3, COOH, 1.2.3 nicht sehr wahrscheinlich ist.

Selbst eine Bindung der o-Substituenten unter sich vermag nicht in allen Fällen eine Drehung zu verhindern, wohl aber schon eher eine solche von m-Derivaten. Derartige Verbindungen sind jedoch kaum bekannt, wenigstens nicht bei verschiedenartigen Substituenten. Man kennt allerdings Resorcin- und Orcincarbonate, Resorcinglyoxylsäureanhydrid, Pyrogallolkohlensäureäthyläther und ähnliche Derivate. Diese können jedoch der Natur der Dinge nach nicht in enantiomorphen Formen auftreten.

Im Uebrigen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass das sehr seltene Vorkommen der Bindung von in m-

Stellung befindlichen Substituenten durch die Bewegung der Kohlenstoffatome um die Aussenkante recht gut erklärt werden kann, da das zu beiden o-ständige Kohlenstoffatom mit seinem Substituenten die etwa vorhandene Bindung unter Umständen zu sprengen im Stande ist.

Anmerkung. Vor der Absendung dieser Abhandlung, die bereits vor ca. einem halben Jahre ausgearbeitet wurde, ersehe ich aus der Broschüre von W. Marckwald, „die Benzoltheorie", dass derselbe meiner Theorie, wie einer ganzen Reihe von anderen, den Vorwurf macht, dass sie enantiomorphe Formen zulasse. Ich hoffe durch obige Ausführungen den Gegenbeweis erbracht zu haben. W. V.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXIV. Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren;

von

Ad. Claus.

Im Anschluss an die jüngst[1]) beschriebenen Untersuchungen von mir und Günther über die Orthosulfonsäure des Tetrahydrochinolins habe ich gemeinschaftlich mit Wahrendorf[2]) auch die entsprechende Anasulfonsäure schon vor einigen Jahren einem eingehenderen Studium unterworfen. — Die damals in dem Verhalten dieser Hydroverbindungen festgestellten Eigenthümlichkeiten mussten es, zur schärferen Definition der der Hydrirung beizulegenden Bedeutung, wünschenswerth erscheinen lassen, auch für die nichthydrirten Sulfonsäuren des Chinolins auf ihr Verhalten bei der Einwirkung von Brom experimentell zurückzukommen und die früheren, in dieser Hinsicht gemachten Versuche auf, namentlich in bestimmtem Sinn abgeänderte Reactionsbedingungen auszudehnen. — Die dabei zu verschiedenen Zeiten gelegentlich anderer Untersuchungen gewonnenen Resultate seien zunächst, im Folgenden kurz zusammengefasst, vorausgeschickt.

Während sich für die Einwirkung von Brom auf die Chinolinsulfonsäuren bei den ersten, mit den freien Säuren oder ihren Salzen in wässriger Lösung ausgeführten Versuchen als allgemeine Regel gezeigt hatte, dass die substituirende Einführung von Brom an den Chinolinkern unter diesen Umständen immer nur in Verbindung mit der gleichzeitigen Eliminirung der Sulfongruppe erfolgt, hatte ich gemeinschaftlich mit Spies später[3]) gefunden, dass eine directe Bromirung ohne Abspal-

[1]) Dies. Journ. [2] **55**, 94 ff.

[2]) Adolf Wahrendorf, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

[3]) Dies. Journ. [2] **37**, 265. — Dass bei dieser Reaction als Produkt nicht der Ester der gebromten Sulfonsäure, sondern diese selbst im freien Zustand erhalten wird, ist nach unseren späteren Beobachtungen über das eigenthümliche Verhalten der o-Sulfonsäure-Ester selbstverständlich. Vergl. Claus u. Steinitz, Ann. Chem. **282**, 131 ff.

tung der Sulfongruppe doch für die Orthosulfonsäure erreicht wird, wenn man den Ester dieser Säure in Chloroformlösung mit Brom im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt. — Bei genauerer Untersuchung der unter diesen Umständen entstehenden gebromten Sulfonsäure konnte ich dann in Gemeinschaft mit Herzmann[1]) nachweisen, dass dieselbe mit der zuerst von Zuschlag, später von Reinhard untersuchten, beim Sulfoniren des p-Bromchinolins erhaltenen

p-Bromchinolin-o-sulfonsäure identisch ist, dass also unter den angegebenen Versuchsbedingungen der Eintritt des Broms in die Parastellung der Chinolin-o-sulfonsäure stattgefunden hat.

Ohne auf den von uns hierfür geführten Nachweis im Einzelnen hier zurückzukommen, sei nur hervorgehoben, dass die Identität der Spies'schen Säure als Parabrom-Verbindung einwandsfrei sich daraus ergiebt, dass dieselbe einerseits beim Weiterbromiren in wässriger Lösung nahezu quantitativ in das bei 169° schmelzende o-p-β-Tribromchinolin übergeführt wird, andererseits aber bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur bromfreie Pyridindicarbonsäure erhalten lässt.

Es ist demnach zweifellos hier, bei dem Verlauf der Reaction unter Ausschluss von Wasser, für die Orientirung des eintretenden Bromatoms die Sulfongruppe zur Geltung gekommen und in dieser Hinsicht liegt, wenigstens bis zu einem gewissen Grad, eine unverkennbare Analogie zu der neulich beschriebenen Trockenbromirung[2]) der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure vor; und dem gegenüber musste es doch von Wichtigkeit erscheinen, nicht nur die Trockenbromirung der freien, unhydrirten Chinolin-o-sulfonsäure zu versuchen, sondern auch die früheren Versuche über die Bromirung dieser Säure in wässriger Flüssigkeit auf die Anwendung von concentrirter Bromwasserstoffsäure und Eisessig auszudehnen.

Diese Untersuchungen haben denn überzeugend zu dem Resultat geführt, dass die Darstellung einer gebromten Chinolin-

---

[1]) M. Herzmann, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891. — Vergl. übrigens auch Claus u. Reinhard, dies. Journ. [2] **49**, 532.

[2]) Claus u. Günther, dies. Journ. [2] **55**, 108 ff.

o-sulfonsäure auch auf diesem Wege nicht zu erreichen ist, und dass die vermeintliche Bildung einer solchen Säure, wie sie Herzmann ausgesprochen hat, auf einer irrthümlichen Beobachtung beruht. Es erfolgt die Bromirung bei der Orthosulfonsäure, auch in concentrirtester Bromwasserstoffsäure, stets nur unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfongruppe, indem als weitvorwiegendes Hauptprodukt der Umsetzung das o-p-β-Tribromchinolin (mit dem Schmelzp. 169°—170°) neben höher gebromten Derivaten gebildet wird, und je nach der Menge des zur Reaction gebrachten Broms mehr oder weniger Orthosulfonsäure unverändert bleibt.

Ein wesentlich anderes Verhalten dagegen zeigt die Chinolin-ana-sulfonsäure, insofern es nach den Untersuchungen Wahrendorf's[1]) gelingt, von dieser Säure direct ohne gleichzeitige Entsulfonirung ein Bromderivat darzustellen, wenn man in die heisse Lösung der Anasulfonsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure 1 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, einträgt. — Und zwar ist die bei dieser Reaction entstehende gebromte Säure identisch mit der

β-Bromchinolin-ana-sulfonsäure,

welche von Claus und Schmeisser[2]) beim Sulfoniren des β-Bromchinolins als das vorwiegend in der Hitze sich bildende Produkt erhalten worden ist. — Die aus dem Bromirungsprodukt durch wiederholtes Eindampfen der bromwasserstoffessigsauren Reactionsmasse mit Wasser und durch fractionirtes Umkrystallisiren des festen Rückstandes rein gewonnene Säure scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in 2 Formen, in Nadeln und in derben Prismen ab, die beide den gleichen Gehalt von $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser besitzen und von denen die ersteren bei längerem Liegen in der Mutterlauge allmählich verschwinden, indem sie in die Prismen übergehen. Die von Wahrendorf bei den Bestimmungen erhaltenen Zahlen sind folgende:

Berechnet für $C_9H_5BrNSO_3H+1^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,56	8,4 %.
Für die entwässerte Säure:		Gefunden:
Br	27,78	27,44 %.

[1]) Inaug.-Dissert. S. 12 ff.

[2]) Dies. Journ. [2] **40**, 447 u. 451.

In gleicher Weise vollkommen mit den Angaben von Claus und Schmeisser (a. a. O.) über die Salze der β-Brom-ana-sulfonsäure übereinstimmend, enthalten die Krystalle des Kaliumsalzes 1 Mol. Krystallwasser, während das leicht lösliche Natriumsalz in kleinen, wasserfreien Nadeln krystallisirt. Jeden Zweifel endlich an der vom Brom in unserer Säure eingenommenen Stelle haben wir dadurch ausgeschlossen, dass wir durch Entsulfoniren derselben das ihr zu Grunde liegende Bromchinolin direct in Substanz dargestellt haben. Und zwar erhielten wir aus 10 Grm. der bromirten ana-Sulfonsäure durch sechsstündiges Erhitzen mit dem 20fachen Gewicht concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 270° das entsulfonirte Bromchinolin als ein bei 274°—275° siedendes hellgelbes Oel in genügender Menge, um es durch verschiedene Reactionen mit aller Sicherheit als das β-Bromchinolin identificiren zu können.

Was die Trockenbromirung dagegen anbetrifft, so reagiren bei dieser Art der Einwirkung Chinolin-o-sulfonsäure und Chinolin-ana-sulfonsäure nicht in entsprechender Weise verschieden. Das heisst, ein gebromtes Produkt ohne gleichzeitige Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom lässt sich dabei für keine der beiden Säuren in nachweisbarer Menge erhalten. Wirkt trocknes Brom bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso beim Erhitzen in offenen Gefässen überhaupt auf die Säuren gar nicht ein, so ist andererseits, sobald einmal die Einwirkung durch Erhitzen auf höhere Temperatur im geschlossenen Rohr eingeleitet ist, auch immer in der Reactionsmasse sofort Schwefelsäure (nach Wasserzusatz) nachzuweisen und auch bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure findet man nach beendeter Reaction (und darin ändert es auch nichts, wenn das Brom, in Chloroform gelöst, zur Anwendung kommt) neben der entsprechenden Menge unverändert gebliebener Sulfonsäure als bromirtes Produkt ausschliesslich höher gebromte Chinoline, deren speciellere Untersuchung für beide Fälle zwar gegenwärtig noch nicht durchgeführt ist, die aber voraussichtlich wohl die gleichen Derivate sein werden, wie diejenigen, welche beim Bromiren derselben Säuren in wässriger Lösung erhalten werden.

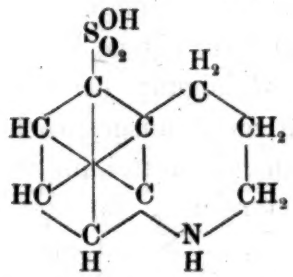
Wendet man auf 1 Mol. Säure 3 Mol. Brom, oder besser

$^1/_4$—$^1/_2$ Mol. mehr an, so ist die Ausbeute an gebromten Chinolinen, sowohl beim Trockenbromiren, wie beim Bromiren in wässriger Lösung, eine durchaus günstige, aber die Untersuchung namentlich der höher bromirten, mehr als 3 Bromatome im Molekül enthaltenden Derivate ist wesentlich dadurch erschwert, dass gerade von ihnen mit Vorliebe solche Pseudoformen gebildet werden, welche in Folge der ihnen durch gewisse Verunreinigungen verliehenen constanten Eigenschaften als andere, eigene Verbindungen erscheinen müssen, zumal für ihre Reinigung bei der schon bei den Tetrabromchinolinen kaum mehr ausgesprochenen Basicität die gewöhnlichen, einfachen Hilfsmittel im Stiche lassen, die, wie z. B. concentrirte Salpetersäure, für die Isolirung der Tribromchinoline ausreichen. — So ist allerdings jetzt[1]) mit Sicherheit festgestellt, dass aus der o-Sulfonsäure das bei 169°—170° schmelzende o-p-β-Tribromchinolin, aus der ana-Sulfonsäure das bei 168,5° schmelzende o-ana-β-Tribromchinolin — und aus beiden das o-p-ana-β-Tetrabromchinolin vom Schmelzp. 205° entsteht. Allein in den einzelnen Versuchen hat die letztere Verbindung nicht immer mit Sicherheit rein isolirt werden können, und wie für die o-p-β-Tribromverbindung gerne Pseudoverbindungen vom Schmelzp. 166°, resp. 173°, auch 185°, und für die o-ana-β-Tribromverbindung in ähnlicher Weise Gemische mit dem regelmässig wiederkehrenden Schmelzp. 198° erhalten werden, die lange für reine Substanzen gegolten haben, so tritt statt des bei 205° schmelzenden o-p-ana-β-Tetrabromchinolins fast regelmässig ein Bromirungsprodukt mit dem Schmelzp. 255° auf. Nach den Analysen, die anstatt des Bromgehaltes von 71,9%, wie er der reinen Tetrabromverbindung entspricht, bei verschiedenen Bestimmungen 72,7%—73,5% Brom finden liessen, liegt hier zweifelsohne eine Verunreinigung durch Pentabromchinolin (wohl o-m-p-ana-β-Pentabromchinolin) vor, allein nur ein-, resp. zweimal ist es geglückt, auch die reine Tetrabromverbindung mit dem Schmelzp. 205° zu isoliren, und das kann eigentlich nicht einmal so sehr auffallend erscheinen bei der geringen Reactionsfähigkeit dieser hochgebromten Chinoline, zu deren Reinigung und Trennung schliesslich kein

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 42, 335 u. 51, 484 ff.

anderes Mittel, als genügend oft wiederholtes fractionirtes Sublimiren, übrig bleibt. Uebrigens dürfte die wieder aufgenommene nähere Untersuchung gerade dieses bei 255° schmelzenden Präparates von besonderem Interesse sein, da dieselbe, oder eine ganz ähnliche Substanz auch bei verschiedenen anderen Bromirungsreactionen erhalten worden ist.

Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure:



Betreffs der Darstellung dieser Säure, die zuerst von Lellmann[1]) aus der o-Brom-ana-sulfonsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten worden ist, sei erwähnt, dass bei dieser Reduction auch der einfachen, unbromirten Chinolin-ana-sulfonsäure gewisse Beschränkungen in der Concentration der Salzsäure und der Temperatur eingehalten werden müssen, wenn man nicht weitgehender Entsulfonirung und Verharzung des Reactionsproduktes ausgesetzt sein will. Zur Entfernung des Zinnes nach beendigter Reduction kann man statt der lästigen Schwefelwasserstofffällung die durch Eindampfen möglichst von Salzsäure befreite Masse auch mit Ammoniumcarbonat fällen, muss aber dann die gelösten Ammoniaksalze durch Kochen mit Aetzbaryt vollkommen umsetzen, da die Hydrochinolinsulfonsäure in Ammoniaksalzen ausserordentlich löslich und daher kaum oder nur höchst unvollständig aus denselben abzuscheiden und zu gewinnen ist.

Die Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die isomere o-Verbindung, und kann daher von der letzteren, die zuerst auskrystallisirt, durch fractionirte Krystallisation vollständig getrennt werden. Sie krystallisirt je nach den Umständen in äusserlich sehr verschiedenen Formen, die, wie schon in Lellmann's Mittheilung (a. a. O.) beschrieben ist, theils dem rhombischen,

[1]) Ber. **20**, 3088.

theils dem monosymmetrischen System angehören und von feinen Nadeln bis zu dünnen Plättchen (in dieser Form der o-Isomeren sehr ähnlich) oder festen Prismen und Säulen variiren. — Einen scharfen Schmelzpunkt lassen alle diese Krystalle nicht erkennen, doch sind sie den Krystallen der isomeren o- und p-Sulfonsäuren gegenüber genügend dadurch charakterisirt, dass sie beim Erhitzen in der Capillare[1]) erst oberhalb 300°, etwa gegen 315°—318° sich zu zersetzen und damit eine wesentliche Veränderung zu erleiden beginnen. — Die Krystalle enthalten, wie schon Lellmann angegeben hat, 1 Mol. Wasser, das sie bei 100° abgeben. Bei der Analyse erhielt Wahrendorf für die getrocknete Substanz folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_{10}NSO_3H$:	Gefunden:
C	50,6	50,15 %
H	5,16	5,42 „ .

In kaltem Wasser, ebenso in Alkohol ist die Säure sehr wenig löslich; in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. ist sie unlöslich.

Von Salzen der Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure hat Hr. Wahrendorf die folgenden untersucht.

Das Ammoniumsalz: $C_9H_{10}N.SO_3NH_4 + H_2O$, in heissem Wasser leicht löslich, bildet farblose, glasglänzende Krystalle, die je nachdem als langgestreckte Platten oder auch als derbere Prismen erscheinen. Beim Aufbewahren färben sich die Krystalle braun, sie enthalten 1 Mol. Wasser, das sie beim Trocknen gegen 100° abgeben.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2SO_3 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,3	7,5 %.

Das Kaliumsalz: $C_9H_{10}N.SO_3K + {}^1/_2H_2O$, ist besonders charakteristisch. In kochendem Wasser ziemlich reichlich löslich, scheidet es sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in Form feiner, von einzelnen Punkten aus zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die sich beim Liegen in der Mutterlauge nach einiger Zeit in glasglänzende platten- oder prismenförmige Krystalle umwandeln. — Durch mehrstündiges Trocknen bei

[1]) Claus, dies. Journ. [2] 40, 447.

110° erleiden die Krystalle einen Gewichtsverlust, der im Ganzen $^1/_2$ Mol. Krystallwasser entspricht.

Berechnet für $C_9H_{10}N.SO_3K + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	3,4	3,4 %
K	15,0	15,0 „.

Das Baryumsalz: $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ba + 3^1/_2H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, ist in heissem Wasser leidlich löslich und krystallisirt aus der genügend concentrirten Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, die $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}N.SO_3)_2.Ba + 3^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
$3^1/_2H_2O$	10,0	9,9 %.
Für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Ba	24,4	24,6 %.

Das Calciumsalz: $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ca + 2^1/_2H_2O$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen prismatischen Krystallen ab, die $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}N.SO_3)_2.Ca + 2^1/_2H_2O$:		Gefunden:
$2^1/_2H_2O$	8,8	8,75 %.
Für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Ba	8,62	8,65 %.

Das Kupfersalz: $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Cu + 3H_2O$, durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz mit Kupfersulfat dargestellt, krystallisirt aus der beim Eindampfen allmählich sich dunkelbraun färbenden Lösung in metallisch glänzenden, braunen Plättchen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Cu + 3H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	9,9	10,0 %.

Das Nickelsalz: $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Ni + 3^1/_2H_2O$, direct aus der freien Säure durch Neutralisiren mit Nickelcarbonat dargestellt, krystallisirt beim Stehen der genügend concentrirten Lösung in besonders schönen Krystallen, in grossen, glimmerartig übereinander geschobenen Platten von hellgrüner Farbe, die einen eigenen glasurartigen Glanz besitzen und $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}.N.SO_3)_2Ni + 3^1/_2H_2O$:		Gefunden:
$3^1/_2H_2O$	11,55	11,81 %.

Das Bleisalz: $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Pb + 2^1/_2 H_2O$, ebenfalls durch Neutralisiren mit Bleicarbonat aus der freien Säure dargestellt, krystallisirt in charakteristischen gelbrothen, kleinen Blättchen, die $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei 110° abgeben.

	Berechnet für $(C_9H_{10}.NSO_3)_2Pb + 2^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
$2^1/_2 H_2O$	6,6	6,45 %.

Das Silbersalz: $C_9H_{10}N.SO_3Ag$, ist im festen Zustand ausserordentlich lichtempfindlich. Man erhält es aus den concentrirten Lösungen der Alkalisalze durch Umsetzung mit Silbernitrat als schweren, weissen, krystallinischen Niederschlag, der schnell abfiltrirt beim Trocknen zwischen Fliesspapier zu harten, violettgrauen, klingenden Klümpchen zusammenbackt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet für $C_9H_{10}N.SO_3Ag$:	Gefunden:
Ag	33,7	33,4 %.

Die Untersuchung der durch Einwirkung von Halogenalkylaten auf das Silbersalz entstehenden Verbindungen bleibt noch vorbehalten. Vorerst nahm das Studium der Bromirungsreactionen das uns zunächst zu Gebote stehende Material in Anspruch.

Wird eine Emulsion von feinvertheilter Hydrochinolin-anasulfonsäure in Wasser, wie man sie durch lebhaftes Bewegen beim Erkalten einer heissen Lösung erhält, in der Kälte nach und nach mit 1 Mol. Brom versetzt und das Ganze während der Bromzugabe in guter Abkühlung erhalten, so scheidet sich aus der ihre Färbung über Grünlich mehr und mehr in Braun ändernden Flüssigkeit ein krystallinisch-flockiger, braunrother Niederschlag aus. Dieser Niederschlag, der bei der Analyse annähernd den Bromgehalt einer Addition von 1 Mol. Sulfonsäure mit 2 Atomen Brom (berechn. 42,9 %; gefund. 43,3 % Br) zeigt, ist jedenfalls kein so einfaches Additionsprodukt, wie schon aus seiner bemerkenswerthen Beständigkeit hervorgeht. Denn ebenso, wie diese Ausscheidung nach ihrer Isolirung aus der Reactionsflüssigkeit getrocknet werden kann, ohne irgendwie eine Entwicklung von Brom erkennen zu lassen, er-

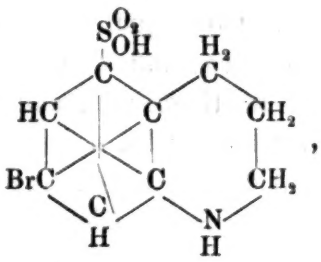
leidet sie auch in der Reactionsmasse eine wesentliche Veränderung erst dann, wenn diese auf dem Wasserbade anhaltend erhitzt wird. Indem hierbei die braune Farbe der Reactionsmasse verschwindet und einer hellen Färbung Platz macht, concentrirt sich der Hauptsache nach die Wirkung des Broms offenbar auf einen geringen Theil der Hydrosulfonsäure derart, dass an diesen wenigen Molekülen zugleich Entsulfonirung, Oxydation und Bromirung erfolgt und neben den dadurch gebildeten höher gebromten Chinolinen die Hauptmenge der Hydrosulfonsäure unverändert bleibt. — Dass vielleicht auch in ganz geringer Menge Bromsulfonsäure auftreten mag, ist ja nicht unmöglich, jedenfalls aber ist die Menge solcher so verschwindend klein, dass ein directer Nachweis derselben unter den beschriebenen Umständen nicht geführt werden konnte. Entschieden günstiger im Sinne einer einfachen Substitution der Hydro-ana-sulfonsäure erfolgt die Bromirung, wenn das Brom in Eisessiglösung in die Reaction eingeführt wird, — und wenn man in der Erwägung, dass ja auch unter diesen Umständen immer höher gebromte Chinoline entstehen werden, und dass also bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom ein dem entsprechend beträchtlicher Theil der Sulfonsäure unangegriffen bleiben muss, — auf 1 Mol. Hydro-ana-sulfonsäure 2 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, zur Einwirkung bringt, dann gelingt es ohne Schwierigkeit, aus dem Produkt eine gebromte Sulfonsäure in zur sicheren Untersuchung genügenden Mengen zu isoliren.

Haben die folgenden analytischen Bestimmungen, welche von Wahrendorf mit dieser, über ihr gutkrystallisirendes Baryumsalz (s. unten) gereinigten Säure ausgeführt sind, keinen Zweifel daran gelassen, dass dieselbe eine Monobromsulfonsäure ist:

	Berechnet für $C_9H_{10}BrNSO_3$:	Gefunden:
C	37,0	37,1 %
H	3,5	4,3 „
Br	27,3	27,2 „.

so ist andererseits durch den bei 280°—285° liegenden Schmelzpunkt der Säure und durch ihre, sowie ihrer Salze Eigenschaften ebenso sicher nachgewiesen, dass sie identisch ist mit der

Tetrahydro-m-bromchinolin-ana-sulfonsäure:



welche beim Trockenbromiren der Hydrochinolin-ana-sulfonsäure als nahezu ausschliessliches Produkt erhalten werden kann.

Analog dem kürzlich beschriebenen Monobromderivat der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure[1]) entsteht auch aus der Hydro-ana-sulfonsäure ihr einfaches Bromsubstitutionsprodukt sowohl dadurch, dass man Brom in der berechneten Menge mit der trocknen Säure zusammenreibt, als auch — und vielleicht in noch günstigerer Ausbeute — dadurch, dass man der Emulsion der letzteren in Chloroform das Brom nach und nach einverleibt. Namentlich nach der letzteren Methode kann wie gesagt, jede tiefergehende Zersetzung vermieden werden, durch welche einerseits die Entsulfonirung eines Theils der Substanz und die Bildung höher bromirter Chinoline bewirkt werden, mit welcher andererseits aber das Unverändertbleiben eines anderen Theiles Material verbunden sein würde. Die reine Säure ist in heissem Wasser leidlich löslich und krystallisirt aus wässriger Lösung in festen, glasglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 285° schmelzen. Auch ihre Salze, von denen vorerst das Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Baryum-Salz dargestellt wurden, werden aus den wässrigen Lösungen schön krystallisirt erhalten. Sie erscheinen meist als glimmerähnlich übereinander geschobene, an und für sich kaum gefärbte Plättchen, die in dieser Form einen eigenthümlichen, perlmutterartigen Farbenschimmer zeigen.

Wenn die in der oben vorangestellten Formel gemachte Annahme, dass in unserer Hydro-ana-sulfonsäure unter dem orientirenden Einfluss der Sulfongruppe die Bromirung am Benzolring in der sogenannten Metastellung des Chinolinkerns stattgefunden hat, berechtigt ist, — dann folgert sich als noth-

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 108.

wendige Consequenz der Schluss, dass bei der weiteren, zugleich oxydirenden und substituirenden Einwirkung von Brom aus dieser m-Brom-ana-sulfonsäure weder das aus dem p-Bromderivat der Hydro-o-sulfonsäure erhaltene und aus dem o-Bromderivat der Hydrochinolin-p-sulfonsäure[1]) zu erwartende o-p-β-Tribromchinolin (Schmelzp. 169°—170°), — noch das aus der unhydrirten Chinolin-ana-sulfonsäure (wie oben nachgewiesen, S. 229) entstehende o-ana-β-Tribromchinolin (Schmelzp. 168°—169°) gebildet werden kann, sondern, sofern in normaler Weise zunächst ein Tribromchinolin entsteht, dieses nur die m-ana-β-Tribromverbindung sein muss.

In gleicher Weise kann selbstverständlich auch die aus unserer Tetrahydro-m-bromchinolin-ana-sulfonsäure eventuell bei der gleichen Reaction entstehende Tetrabromverbindung nicht identisch sein mit dem in den drei erstgenannten Fällen übereinstimmend sich ergebenden o-p-ana-β-Tetrabromchinolin (Schmelzp. 205°), muss vielmehr entweder als das o-m-p-β- oder als das m-p-ana-β-Tetrabromchinolin vorausgesehen werden. Und erst wenn die Bromirung noch um einen Schritt weitergegangen ist, das heisst, erst für die Bildung von Pentabromchinolin wird in allen vier Fällen die gleiche, nämlich die o-m-p-ana-β-Pentabromverbindung zu erwarten sein.

Wenn schon bei den Versuchen, die bereits in Metastellung bromirte Tetrahydro-ana-sulfonsäure in wässriger Lösung unter Anwendung von 4 Mol. Brom in das entsprechende Tribromchinolin nach der Gleichung:

$$C_9H_9BrN.SO_3H + 4Br_2 + H_2O = C_9H_4Br_3N + 6HBr + H_2SO_4,$$

überzuführen, die Reaction nicht im entferntesten glatt verläuft, sondern unter Bildung von höher bromirten Produkten immer einen Theil des Ausgangsmaterials ganz unangegriffen oder auch nur weniger weit, als beabsichtigt, der Umsetzung anheimfallen lässt, so gestaltet sich offenbar die Einwirkung von Brom (5 Mol.) in wässriger Lösung auf die unbromirte Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure noch complicirter, insofern es hierbei für das, resp. für die schliesslich resultirenden Tribromchinoline entscheidend sein wird, in wie weit sich auf die ein-

[1]) Mit den auf diese Säure bezüglichen Untersuchungen ist Herr Holländer in meinem Laboratorium gegenwärtig beschäftigt.

zelnen Moleküle der Hydrosulfonsäure die erste Einwirkung des Broms als die wasserstoffsubstituirende, als die oxydirende, oder als die entsulfonirende geltend macht. Da unter diesen Umständen nicht nur m-ana-β-, sondern neben o-ana-β- auch p-ana-β-Tribromchinolin entstehen kann, und in der That alle drei Vorgänge wirklich neben einander sich zu verificiren scheinen, so ist es klar, dass zur sicheren Feststellung und Isolirung der einzelnen Produkte ein sehr grosses Material unbedingt nothwendig ist. Und zumal bei der schon oft erwähnten, unliebsamen Eigenthümlichkeit gerade dieser Art von Chinolinderivaten, Gemische zu bilden, die in Folge ihrer ausserordentlichen Beständigkeit ganz den Eindruck von einheitlichen, eigenen Verbindungen machen und daher leicht zu Täuschungen Veranlassung geben können, dürfte es angezeigt sein, vorderhand mit detailirten Angaben noch so lange vorsichtig zu sein, solange nicht die einzelnen Untersuchungen mit reichlicheren, in jeder Richtung durchaus genügenden Mengen wiederholt sind. So führt z. B. Wahrendorf ein in schönen langen Nadeln sublimirendes Präparat an, das er in seinen Versuchen mit dem regelmässig wiederkehrenden Schmelzp. 148° erhielt und durch die Analyse als Tribromchinolin (berechnet 65,5%, gefunden 65,4% Br) bestimmte, während bei späteren Versuchen statt dessen ein ähnlich aussehendes und auch gleich zusammengesetztes, aber unconstant schon von 124° an bis 156° etwa schmelzendes Präparat erhalten wurde, das jedenfalls keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von wesentlich wohl mehreren Tribromchinolinen ist. Ich möchte hiernach die Aufstellung der ersteren, bei 148° schmelzenden Verbindung als reines p-ana-β-Tribromchinolin zunächst nur unter Vorbehalt wiedergeben.

Freiburg i. B., Ende Februar 1897.

Ueber Harnstoffderivate des o-Amidobenzylamins;

von

C. Paal und Br. Hildenbrand.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.)

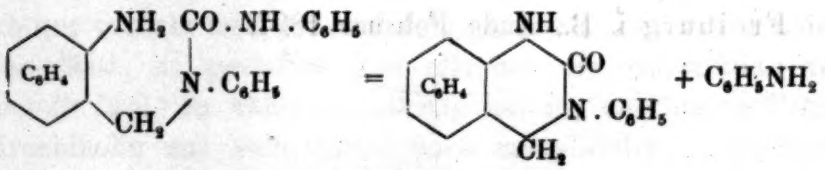
Die in neuerer Zeit zahlreich bekannt gewordenen Abkömmlinge des o-Nitro- und o-Amidobenzylamins lassen sich leicht und in ergiebiger Ausbeute durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf primäre aliphatische und aromatische Amine darstellen. Ihre Entstehung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$NO_2 . C_6H_4CH_2Cl + NH_2 . R = NO_2 . C_6H_4 . CH_2.NH . R + HCl.$$

Phenylisocyanat wirkt auf die o-Nitrobenzylbasen unter Bildung von o-nitrobenzylirten Harnstoffen ein:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . R + C_6H_5NCO = NO_2 . C_6H_4CH_2 - N\begin{matrix} CO.NH.C_6H_5 \\ R \end{matrix}$$

Auf diese Weise wurden von C. Paal und A. Bodewig[1]) und C. Paal und J. Weil[2]) aus Phenylcyanat und o-Nitrobenzylanilin, bezw. -p-toluidin o-Nitrobenzyldiphenyl- und o-Nitrobenzyl-p-tolylphenylharnstoff dargestellt, welche durch Reduction die entsprechenden Amidoharnstoffe lieferten, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Anilin und gleichzeitiger Ringschliessung in Derivate des Chinazolins übergehen. So entsteht z. B. aus o-Amidobenzyldiphenylharnstoff das 3(n)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin (a. a. O.):



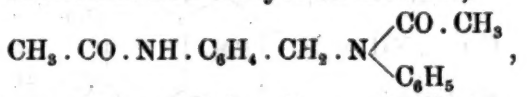
und aus o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff — ebenfalls unter Austritt von Anilin — das 3(n)-p-Tolyl-2-ketotetrahydrochinazolin.

---

[1]) Ber. 24, 1157. [2]) Das. 27, 34.

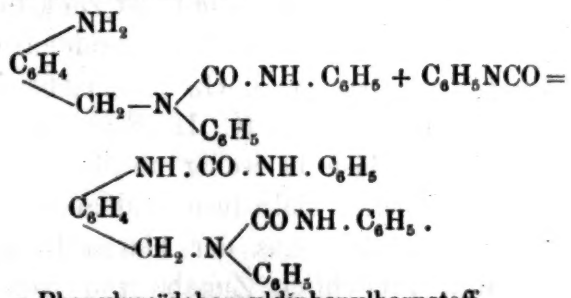
Gelegentlich der weiteren Untersuchung der beiden vorstehend erwähnten Amidoharnstoffe stellten wir zu ihrer näheren Charakterisirung einige Salze derselben und ihre Acetyl- und Benzoylverbindungen dar.

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzyldiphenylharnstoff wurde schon von Paal und Weil (a. a. O.) berichtet, welche fanden, dass bei energischer Einwirkung das Anhydrid den Harnstoff spaltet, wobei Acetanilid und das schon früher von Paal und Krecke[1]) auf anderem Wege dargestellte o-Acetamidobenzylacetanilid,



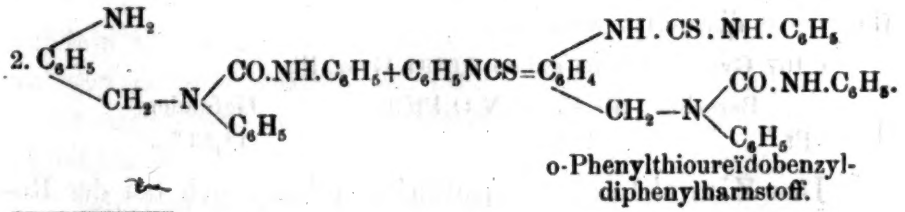
auftreten. Bei gemässigter Behandlung mit Essig- und Benzoësäureanhydrid erfolgt die Acetylirung, bezw. Benzoylirung, ohne dass dabei eine tiefergreifende Veränderung der beiden Amidoharnstoffe stattfindet. Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf die Chlorhydrate der zwei Amidoharnstoffe versuchten wir einen weiteren Harnstoffrest in dieselben einzuführen. Auffallender Weise gelang das nicht; es wurden nur die unveränderten Ausgangsprodukte zurückgewonnen. Dagegen führte die Behandlung der Amidoharnstoffe mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl zu den gesuchten hochmolekularen Doppelharnstoffen. Ihre Entstehung lässt sich durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

1.



o-Phenylureïdobenzyldiphenylharnstoff.

2.

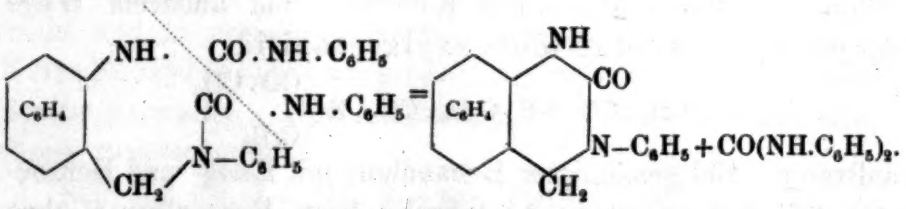


o-Phenylthioureïdobenzyldiphenylharnstoff.

[1]) Ber. 24, 3053.

Analog constituirte Körper wurden aus dem o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff und Phenylcyanat, bezw. Phenylsentöl erhalten.

o-Phenylureïdobenzyldiphenyl- und o-Phenylureïdobenzyl-p-tolylphenylharnstoff liefern beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wie die entsprechenden Monoharnstoffe (s. oben) Ketochinazoline. Als Nebenprodukt trat symm. Diphenylharnstoff auf:



Aus den beiden Thioureïdoharnstoffen konnten unter den gleichen Versuchsbedingungen keine Chinazolinderivate isolirt werden. Wir erhielten nur amorphe Produkte, welche auf eine beim Erhitzen stattfindende tiefergreifende Veränderung der Ausgangsmaterialien hinweisen.

I. Derivate des o-Amidobenzyldiphenylharnstoffs.

Der zur Verwendung gelangende Amidoharnstoff wurde aus dem o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff sowohl durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, als auch mittelst Zinkstaub und Essigsäure dargestellt. Von Salzen des Amidoharnstoffs ist bis jetzt nur das Chlorhydrat (a. a. O.) beschrieben worden.

Das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{19}N_3O.HCl)_2PtCl_4$, wurde durch Auflösen der Base in wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure und alkoholischer Platinchloridlösung dargestellt. Aus der klaren Lösung wurde das Doppelsalz durch vorsichtige Zugabe von Aether in gelben, bei 187° schmelzenden Nadeln gewonnen, die durch viel Wasser theilweise dissociirt werden.

0,107 Grm. Substanz gaben 0,0194 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{40}H_{40}N_6O_2PtCl_6$.	Gefunden:
Pt	18,67	18,23 %.

Das Zinnchlorürdoppelsalz, welches sich bei der Reduction des o-Nitrobenzyldiphenylharnstoffs in alkoholischer

Lösung mittelst Zinn und Salzsäure als weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse abscheidet, konnte nicht in analysenreiner Form gewonnen werden, da es bei allen Versuchen, es durch Waschen oder Umkrystallisiren zu reinigen, eine mehr oder minder weitgehende Dissociation erleidet.

Das ohne weitere Reinigung durch Aufstreichen auf porösen Thon getrocknete Salz zeigte den Zersetzungspunkt 172°.

Oxalat, $C_{20}H_{19}N_3O.C_2H_2O_4$. Die alkoholische Lösung des Amidoharnstoffs wurde mit einer eben solchen von Oxalsäure im Ueberschuss versetzt und die Lösung im luftverdünnten Raum zur Krystallisation gebracht. Durch Waschen mit Aether befreit man die Krystallmasse von überschüssiger Oxalsäure und krystallisirt den Rückstand aus wenig Alkohol um. Das Salz wurde so in weissen, bei 162° schmelzenden Nadeln erhalten. Seine alkoholische Lösung wird durch Aether nicht gefällt.

1. 0,165 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. N bei 16° u. 739 Mm. Druck.
2. 0,265 Grm. Substanz gaben 23 Ccm. N bei 17° u. 751 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}N_3O_5$:	Gefunden: 1.	2.
N	10,32	10,98	10,30 %.

Das Pikrat, $C_{20}H_{13}N_3O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ wurde wie das vorstehende Salz dargestellt. Es krystallisirt in goldgelben, kleinen Nadeln, die bei 164° schmelzen und sich fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol lösen und daraus durch Aether nicht gefällt werden.

0,1579 Grm. Substanz gaben 21,1 Ccm. N bei 17° u. 753 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_6O_8$:	Gefunden:
N	15,26	15,19 %.

o-Acetamidobenzyldiphenylharnstoff,

$$CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2-N(C_6H_5)-CO.NH.C_6H_5,$$

entsteht durch gemässigte Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Amidoharnstoff, während bei längerem Erhitzen, wie schon angeführt, eine tiefer greifende Spaltung des Harnstoffmoleküls stattfindet.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurde die Base in dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung

kurze Zeit sich selbst überlassen und hierauf durch Zusatz von Wasser das Reactionsprodukt krystallinisch abgeschieden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 145° schmelzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln, die von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0,3054 Grm. Substanz gaben 0,8255 Grm. CO_2 u. 0,1615 Grm. H_2O.
0,1665 Grm. Substanz gaben 16,6 Ccm. N bei 15° u. 728 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}N_3O_2$:	Gefunden:
C	73,54	73,72 %
H	5,85	5,87 „
N	11,69	11,77 „.

o-Benzoylamidobenzyldiphenylharnstoff,

$$C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5,$$

wurde aus dem Amidoharnstoff durch kurzes Erhitzen (8—10 Minuten lang) mit der dreifachen Menge Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbade dargestellt. Die erkaltete Schmelze trennt man durch Digestion mit verdünnter Sodalösung vom nicht in Reaction getretenen Anhydrid und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Wir erhielten auf diese Weise die Substanz in farblosen, derben, kleinen Prismen, welche bei 170° schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol lösen.

1. 0,1788 Grm. Substanz gaben 0,5025 Grm. CO_2 u. 0,092 Grm. H_2O.
   0,16 Grm. Substanz gaben 13,5 Ccm. N bei 19° u. 745 Mm. Druck.
2. 0,313 Grm. Substanz gaben 28,1 Ccm. N bei 16° u. 734 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,96	76,65 %	—
H	5,46	5,72 „	—
N	9,98	9,50	10,10 %.

o-Phenylureïdobenzyldiphenylharnstoff,

$$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_4.CH_2N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5.$$

Die Vereinigung des Amidoharnstoffs mit Phenylcyanat vollzieht sich sehr leicht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen der Componenten in Benzollösung auf dem Wasserbade. Beim

Erkalten krystallisirt ein Theil des Doppelharnstoffs in concentrisch angeordneten Nadeln aus; der Rest wird durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen.

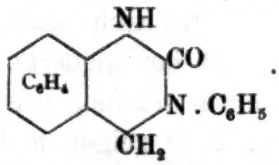
Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in schönen, weissen, bei 139°—140° schmelzenden Nadeln.

1. 0,1779 Grm. Substanz gaben 0,4831 Grm. CO_2 u. 0,0935 Grm. H_2O.
   0,127 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. N bei 22° u. 740 Mm. Druck.
2. 0,221 Grm. Substanz gaben 26 Ccm. N bei 24° u. 736 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	74,31	74,06 %	—
H	5,51	5,84 „	—
N	12,84	12,85	12,76 %.

Durch Schmelzen des Ureïdoharnstoffs zerfällt derselbe, wie schon erwähnt, in Diphenylharnstoff und

3(n)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin,



Der Process verläuft am glattesten, wenn man kleine Mengen der Substanz (1—2 Grm.) im Proberöhrchen über freier Flamme vorsichtig kurze Zeit zum Schmelzen erhitzt. Bei stärkerem Erhitzen treten als weitere Zersetzungsprodukte Anilin und Phenylcyanat auf.

Die beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase erstarrende Schmelze kocht man mit wenig Alkohol oder Chloroform aus, welche das Ketochinazolin leicht aufnehmen, während der viel schwerer lösliche Diphenylharnstoff zum grössten Theile ungelöst zurückbleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde das Chinazolinderivat rein in glänzenden Blättern oder flachen Nadeln vom Schmelzp. 186°—188° erhalten.

0,133 Grm. Substanz gaben 14,3 Ccm. N bei 17° u. 756 Mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N	12,50	12,41 %.

Der schwerer lösliche

Diphenylharnstoff, $CO(NH.C_6H_5)_2$

krystallisirte aus Alkohol in weissen, bei 233° schmelzenden Nadeln.

1. 0,1275 Grm. Substanz gaben 0,343 Grm. CO_2 u. 0,06 Grm. H_2O.
   0,1589 Grm. Substanz gaben 18,7 Ccm. N bei 15° u. 742 Mm. Druck.
2. 0,1766 Grm. Substanz gaben 20 Ccm. N bei 14° u. 745 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden: 1	2.
C	73,58	73,37 %	—
H	5,66	5,23 „	—
N	13,21	13,45	13,05 %.

o-Phenylthioureïdobenzyldiphenylharnstoff,

$$C_6H_5 . NH . CS . NH . C_6H_4 . CH_2N(C_6H_5) . CO . NH . C_6H_5 .$$

Aequimolekulare Mengen von Amidoharnstoff und Phenylsenföl wurden in einem mit Steigerohr versehenen Kölbchen bis zum Verschwinden des Senfölgeruchs (ungefähr 1 Stunde lang) im Oelbade auf 160° erhitzt, und das nach dem Erkalten glasig erstarrende Reactionsprodukt mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die sich zuerst mikrokrystallinisch abscheidende Substanz geht bei wiederholtem Umkrystallisiren mit zunehmender Reinheit in schöne, weisse, glänzende Nadeln über, die den Schmelzp. 222° zeigen und sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol lösen.

1. 0,152 Grm. Substanz gaben 0,399 Grm. CO_2 u. 0,075 Grm. H_2O.
   0,1484 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. N bei 12° u. 753 Mm. Druck.
   0,1154 Grm. Substanz gaben 0,062 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,176 Grm. Substanz gaben 18,9 Ccm. N bei 17° u. 751 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4OS$:	Gefunden: 1.	2.
C	71,68	71,59 %	—
H	5,31	5,48 „	—
N	12,39	12,68	12,31 %
S	7,08	7,38 %	—.

II. Derivate des o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoffs.

o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff,

$$NH_2 . C_6H_4 . CH_2N(C_6H_4 . CH_3) . CO . NH . C_6H_5 .$$

Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers sind schon von Paal und Weil (a. a. O.) beschrieben worden. Der

Amidoharnstoff wurde seiner Zeit durch Reduction des o-Nitrobenzyl-p-tolylphenylharnstoffs mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen. Auch durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitroverbindung lässt sich die Base in vorzüglicher Ausbeute erhalten. Nach kurzem Erwärmen erstarrt die Lösung zu einem aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei des Zinndoppelsalzes vom Schmelzp. 174°, welches wie das schon erwähnte Zinndoppelsalz des diphenylirten Harnstoffs wenig beständig ist und durch Wasser theilweise dissociirt wird. Zur Gewinnung der freien Base wurde das Zinnsalz mit verdünntem Ammoniak, dann mit gelbem Schwefelammon innig verrieben und schwach erwärmt. Der Amidoharnstoff bleibt ungelöst und wird, nachdem er mit Wasser gut ausgewaschen, durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in reiner Form erhalten.

Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{21}N_3O.HCl$, fällt auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Harnstoffs in weissen Nadeln aus, welche sich ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in Alkohol lösen. Aus Alkohol-Aether krystallisirt das Salz in schönen, weissen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 156°.

0,1265 Grm. Substanz gaben 0,0487 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_3OCl$:	Gefunden:
HCl	9,79	9,93 %.

Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{21}N_3O.HCl)_2PtCl_4$, wurde wie dasjenige des diphenylirten Harnstoffs dargestellt. Es krystallisirt aus schwach salzsaurem Alkohol-Aether in gelben, bei 183° schmelzenden Nadeln.

0,174 Grm. Substanz gaben 0,0315 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{42}H_{46}N_6O_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	18,16	18,10 %.

Oxalat, $C_{21}H_{21}N_3O.C_2H_2O_4$. Die Darstellung dieses und des folgenden Salzes geschah in der beim o-Amidobenzylharnstoff angegebenen Weise. Das Oxalat krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen und sich in Wasser und Alkohol löslich erwiesen. Die alkoholische Lösung wird durch Aether nicht gefällt.

0,1484 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 12° u. 753 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3O_5$:	Gefunden:
N	9,98	10,30 %.

Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz einer Wasserbestimmung zufolge mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

0,536 Grm. Substanz gaben 0,0675 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3O_5 . 3^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,77	12,59 %.

Das Pikrat, $C_{21}H_{21}N_3O . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben, bei 156° schmelzenden Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol und Eisessig.

0,3011 Grm. Substanz gaben 40,8 Ccm. N bei 21° u. 745 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_6O_8$:	Gefunden:
N	15,00	15,41 %.

o-Acetamidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff,

$$CH_3CO . NH . C_6H_4 . CH_2 . N . CONHC_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_4 . CH_3$$

Die Darstellung dieser Substanz wie auch der nachstehend angeführten Benzoylverbindung vollzog sich wie bei den entsprechenden Derivaten des diphenylirten Harnstoffs.

Der in der Ueberschrift genannte Acetylharnstoff krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, gefiederten oder büschelförmig angeordneten Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 141°, ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0,2595 Grm. Substanz gaben 0,7 Grm. CO_2 u. 0,151 Grm. H_2O.
0,1162 Grm. Substanz gaben 11,7 Ccm. N bei 15° u. 740 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3O_2$:	Gefunden:
C	73,99	73,57 %
H	6,17	6,46 „
N	11,26	11,48 „.

o-Benzoylamidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff,

$$C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4 . CH_2 . N . CO . NH . C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_4 . CH_3$$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 192°—193° schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol lösen.

0,2388 Grm. Substanz gaben 0,677 Grm. CO_2 u. 0,1253 Grm. H_2O.
0,1595 Grm. Substanz gaben 14 Ccm. N bei 19° u. 739 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{25}N_3O_2$:	Gefunden:
C	77,24	77,32 %
H	5,74	5,83 „
N	9,66	9,81 „.

o-Phenylureïdobenzyl-p-tolylphenylharnstoff,

$$C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 ,$$

wurde durch Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff und Phenylcyanat in Benzollösung dargestellt. Das Rohprodukt scheidet sich in Krystallkörnern aus, die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden.

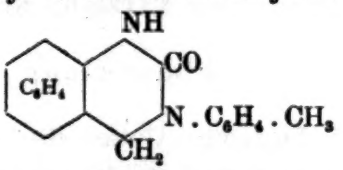
Man erhält die Substanz in weissen Nadeln, oder bei langsamer Krystallisation in prächtigen, durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 135°, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen.

0,2649 Grm. Substanz gaben 0,7237 Grm. CO_2 u. 0,1392 Grm. H_2O.
0,3194 Grm. Substanz gaben 35,6 Ccm. N bei 22° u. 741 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_4O_2$:	Gefunden:
C	74,66	74,51 %
H	5,77	5,84 „
N	12,44	12,30 „.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt liefert die Verbindung als Hauptprodukt

3(n)-p-Tolyl-2-ketotetrahydrochinazolin,



dabei macht sich der Geruch nach Phenylcyanat deutlich bemerkbar. Diphenylharnstoff war nur in geringer Menge neben Anilin unter den Zersetzungsprodukten nachzuweisen. Das Chinazolinderivat wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in Form glänzender, weisser, flacher Nadeln vom Schmelzp. 218° erhalten.

0,1101 Grm. Substanz gaben 12,6 Ccm. N bei 18° u. 742 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	11,76	11,88 %.

o-Phenylthioureïdobenzyl-p-tolylphenylharnstoff,

$$C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$$

Die Darstellung geschah in der bei der entsprechenden diphenylirten Verbindung angegebenen Weise (s. oben). Durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem sich der Körper nur mässig löst, wurde er in büschelförmig angeordneten, weissen, bei 230°—231° schmelzenden Nadeln gewonnen.

0,1692 Grm. Substanz gaben 0,45 Grm. CO_2 u. 0,086 Grm. H_2O.
0,117 Grm. Substanz gaben 12,6 Ccm. N bei 13° u. 728 Mm. Druck.
0,1005 Grm. Substanz gaben 0,0495 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_4OS$:	Gefunden:
C	72,10	72,53 %
H	5,58	5,65 „
N	12,02	12,18 „
S	6,86	6,76 „.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleidet die Substanz eine tiefer greifende Zersetzung. Aus der amorphen Schmelze konnte nichts Krystallisirbares isolirt werden.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

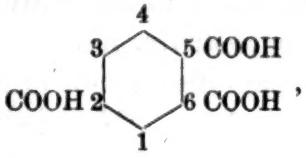
43. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

VIII. Abhandlung.

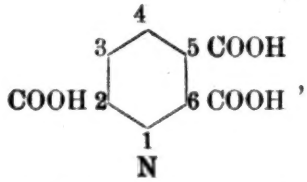
C. Stoehr und W. Detert: Ueber die Tricarbonsäure des Pyrazins und ihre Spaltungsprodukte.

Bei der völligen Symmetrie des Pyrazinmoleküls ist theoretisch nur je 1 Triderivat bei gleichen Substituenten möglich, also auch nur eine Tricarbonsäure, während vom constitutionsverwandten Pyridin, desgleichen vom Benzol drei isomere Tricarbonsäuren sich ableiten. Hinsichtlich der Stellung ihrer

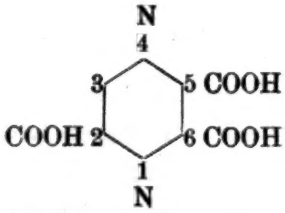
Carboxyle kann die Pyrazintricarbonsäure verglichen werden mit der unsymmetrischen Tricarbonsäure der Benzolreihe, der Trimellithsäure, oder mit der α-Carbodinicotinsäure, besser mit der α-Carbo-Isocinchomeronsäure der Pyridinreihe, welch' letzterer sie auch am meisten gleich kommt in ihren Eigenschaften sowohl, als hinsichtlich ihres Verhaltens.



Trimellithsäure,



α-Carboisocinchomeronsäure,



Pyrazintricarbonsäure.

Die Pyrazintricarbonsäure wurde dargestellt aus dem 2,5-Dimethyl-6-äthylpyrazin[1]), $C_8H_{12}N_2$, wie solches aus Glycerin und Ammoniaksalzen neben dem Hauptprodukte der Reaction, dem 2,5-Dimethylpyrazin, entsteht. Diese Base wird mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in 1—2procent. wässriger Lösung bei Wasserbadtemperatur oxydirt und zwar in der Weise, dass die nöthige Menge des Oxydationsmittels nicht vollständig von vornherein, sondern nach jedesmaligem Eintritt von Entfärbung nach und nach hinzukommt. Der Oxydationsprocess verläuft ziemlich rasch auch bei Anwendung grösserer Quantitäten von Base, welche dabei zum grossen Theil völliger Verbrennung anheimfällt. Bei gelinder Einwirkung des Oxydationsmittels in der Kälte wird zumeist nur die Aethylgruppe in Carboxyl übergeführt unter Bildung der 2, 5-Dimethylpyrazincarbonsäure[2]), $C_4H\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\end{cases}N_2 + H_2O$. Behufs Isolirung der Tricarbonsäure wird das Filtrat vom Braunstein eingedampft, mit Schwefelsäure genau neutralisirt, und die concentrirte, von

[1]) Dies. Journ. [2] 47, (1893) 472. [2]) Das. S. 482.

schwefelsaurem Kali ziemlich befreite Lösung der Kalisalze mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt. In der Kälte scheidet sich erst bei längerem Stehen, beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber rasch ein in Wasser schwer lösliches, blaugrünes, amorphes Kupfersalz aus, dessen Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff die freie Säure liefert. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingedunstet; die concentrirte, meist schwach röthlich gefärbte Lösung scheidet nun die Säure in feinen Nädelchen oder Blättchen aus, welche nahezu farblos sind. Die Säure ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, löst sich auch ziemlich leicht in kaltem Wasser, desgleichen in absolutem Alkohol und in Aceton. Aus Aceton erhält man sie in schönen, farblosen, glänzenden Blättchen von charakteristischem Aussehen. Aether, Benzol und Chloroform lösen kaum nennenswerthe Mengen. In ihrer wässrigen Lösung ruft Eisenvitriol eine intensiv rothviolette Färbung hervor, eine Färbung, welche mehr oder minder intensiv allen Pyrazincarbonsäuren eigen ist bei der Nachbarschaft aller ihrer Carboxyle am Stickstoff.

Die Pyrazintricarbonsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche sie im Exsiccator über Schwefelsäure nicht abgiebt, wohl aber, doch nicht sehr leicht, bei höherer Temperatur. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt die lufttrockene Substanz bei ca. 164°, die entwässerte Säure dagegen erst bei 180° unter stürmischer Gasentwicklung und Zersetzung.

0,6186 Grm. lufttrockne Säure verloren beim Erhitzen auf 100°—110°, dann auf 130° und schliesslich auf 150° 0,0876 Grm.

	Berechnet für $C_4H(COOH)_3N_2+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	14,51	14,16 %.

Das abgegebene Wasser wird an der Luft nicht wieder aufgenommen.

1. 0,1278 Grm. lufttrockne Säure gaben 0,1582 Grm. CO_2 und 0,0456 Grm. H_2O.

2. 0,1191 Grm. lufttrockne Säure gaben 0,1470 Grm. CO_2 und 0,0369 Grm. H_2O.

3. 0,1414 Grm. lufttrockne Säure gaben 13,85 Ccm. N bei 756,5 Mm. und 13°.

	Berechnet für $C_4H(COOH)_3N_2+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	33,87	33,76	33,66 %	—
H	3,22	3,96	3,44 „	—
N	11,29	—	—	11,48 %.

Die Pyrazintricarbonsäure ist eine Substanz von stark ausgeprägten sauren Eigenschaften, bei welcher nur die Bildung neutraler Salze beobachtet wurde. Ausgezeichnet sind, abgesehen vom Silbersalz, namentlich die Salze der alkalischen Erden durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser; auch das Bleisalz und das Kobaltsalz sind schwer löslich.

Das Ammoniaksalz löst sich sehr leicht in Wasser; versetzt man seine concentrirte, wässrige Lösung mit absolutem Alkohol, so scheidet es sich in langen, farblosen Nadeln aus.

Das Silbersalz, $C_4H(COOAg)_3N_2 + H_2O$, fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von Silbernitrat als schwach gelblicher, amorpher, in Wasser auch beim Kochen nur wenig löslicher Niederschlag aus, der beim Stehen allmählich mikrokrystallinische Structur annimmt. Aus sehr verdünnten Lösungen kann das Salz auch in schönen, mit blossem Auge erkennbaren Nädelchen erhalten werden. Das trockne Salz verpufft beim Erhitzen unter starker Volumvergrösserung; bei vorsichtigem Erhitzen bis zur eintretenden Verkohlung können die Verpuffungen vermieden werden.

0,2808 Grm., lufttrocken, hinterliessen bei directem Glühen, wobei Verpuffung eintrat, 0,1648 Grm. metall. Silber.

	Berechnet für $C_4HN_2(COOAg)_3 + H_2O$:	Gefunden:
Ag	58,80	58,69 %

0,2205 Grm., lufttrocken, verloren bei 7stündigem Erhitzen auf 120° 0,0065 Grm. und hinterliessen bei vorsichtigem Glühen 0,1303 Grm. metall. Silber.

	Berechnet für $C_4HN_2(COOAg)_3 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,26	2,94 %
Ag	58,80	59,09 „ .

0,1928 Grm., bei 155° getrocknet, hinterliessen 0,1177 Grm. metall. Silber.

	Berechnet für $C_4HN_2(COOAg)_3$:	Gefunden:
Ag	60,78	61,04 %.

Das Baryumsalz, $[C_4HN_2(COO)_3]_2Ba_3 + 4H_2O$, ist in kaltem, wie auch in heissem Wasser sehr schwer löslich und bildet kleine, mikroskopische Kryställchen von sehr eigenthümlichem, charakteristischem Aussehen. Es verliert sein Krystallwasser auch bei 190° noch nicht vollständig, nur 3 Mol., das letzte Molekül wird auch bei dieser Temperatur noch festgehalten.

0,4009 Grm., lufttrocken, verloren beim Erhitzen auf 150° und schliesslich auf 190° 0,0217 Grm. u. hinterliessen beim Glühen 0,2606 Grm. $BaCO_3$, entsprechend 0,1812 Grm. Ba.

	Berechnet für $[C_4HN_2(COO)_3]_2Ba_3+4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,99 (f. d. Verl. von 3 Mol. H_2O)	5,41 %
Ba	45,61	45,20 „.

Das Calciumsalz, $[C_4HN_2(COO)_3]_2Ca_3 + 12H_2O$, ist gleichfalls in heissem, wie in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bildet im Moment seiner Abscheidung aus concentrirteren Lösungen einen amorphen Niederschlag, der sich rasch in feine, farblose Nädelchen umwandelt. Auch dieses Salz hält sein Krystallwasser zum Theil sehr energisch zurück, verliert es nur zu drei Viertel beim Erhitzen bis auf 160°.

0,3731 Grm., lufttrocken, verloren beim Erhitzen auf 110°, 120°, 150° und schliesslich 160° 0,0777 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,0812 Grm. CaO, entsprechend 0,0580 Grm. Ca.

	Berechnet für $[C_4HN_2(COO)_3]_2Ca_3+12H_2O$:	Gefunden:
H_2O	21,48 (f. d. Verl. von 9 Mol. H_2O)	20,82 %
Ca	15,91	15,54 „.

Das Strontiumsalz, $[C_4HN_2(COO)_3]_2Sr_3+12H_2O$, zeigt die gleiche Schwerlöslichkeit in Wasser wie die beiden vorhergehenden Salze, desgleichen einen Wassergehalt von 12 Mol. H_2O wie das Calciumsalz; es bildet farblose, mikroskopische Nädelchen. Bei 150° werden 10 Mol. Krystallwasser abgegeben.

0,3040 Grm., lufttrocken, verloren innerhalb 3 Stunden auf 150° erhitzt 0,0591 Grm. H_2O und hinterliessen beim Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1852 Grm. $SrSO_4$.

	Berechnet für $[C_4HN_2(COO)_3]_2Sr_3+12H_2O$:	Gefunden:
H_2O	20,07 (f. d. Verl. von 10 Mol. H_2O)	19,44 %
Sr	29,16	28,94 „.

Das Cadmiumsalz, $[C_4HN_2(COO)_3]_2Cd_3+9H_2O$, krystallisirt besonders schön, in lebhaft glänzenden, wohlausgebildeten, vierseitigen Prismen; die einmal abgeschiedenen Kryställchen sind mit Wasser auch beim Kochen ungemein schwer wieder in Lösung zu bringen. Das Salz verliert bei höherer Temperatur sein Krystallwasser bis auf das letzte Molekül.

1. 0,2810 Grm., lufttrocken, verloren bei mehrstündigem Erhitzen bis auf 155° 0,0421 Grm.

2. 0,2503 Grm., lufttrocken, lieferten 0,1167 Grm. CdS, entsprechend 0,0907 Grm. Cd.

3. 0,3032 Grm., lufttrocken, gaben 0,1430 Grm. CdS, entsprechend 0,1112 Grm. Cd.

	Berechnet für $[C_4HN_2(COO)_3]_2Cd_3+9H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H_2O	15,39 (f. d. Verl. von 8 Mol. H_2O)	14,98 %	—	—
Cd	36,68	—	36,23	36,67 %.

Spaltungsprodukte der Pyrazintricarbonsäure.

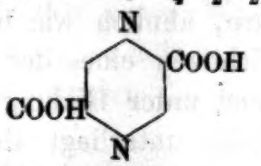
Die Pyrazintricarbonsäure zeichnet sich durch grosse Unbeständigkeit aus. Beim Umkrystallisiren muss längeres Erhitzen der wässrigen Lösungen, namentlich auf Siedetemperatur, thunlichst vermieden werden, da schon unter diesen Umständen Zersetzung erfolgt unter Abspaltung von Kohlendioxyd, wie man an vorgelegtem Barytwasser leicht wahrnehmen kann. Bei der völlig gleichen Situation der 3 Carboxylgruppen in Hinsicht auf den Stickstoff, dem alle benachbart sind, kann es von vornherein fraglich erscheinen, welches Carboxyl, event. welche Carboxyle dem Zerfall unterliegen. Nach allen bisherigen Erfahrungen ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass eines der beiden benachbarten Carboxyle Kohlendioxyd abspaltet unter Bildung der Pyrazin-2,5-dicarbonsäure oder der Pyrazin-2,6-dicarbonsäure, ähnlich wie bei der α-Carboisocinchomeronsäure beim Erhitzen eines der beiden nachbarlichen Carboxyle Zerfall erleidet unter Bildung von Isocinchomeronsäure. In letzterem Falle unterliegt also das dem Stickstoff zunächst befindliche der beiden benachbarten Carboxyle der Zersetzung, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dass dem Stickstoff benachbarte Carboxyle am lockersten gebunden erscheinen, am leichtesten Abspaltung von Kohlensäure erfahren. Hier nun bei der Pyrazintricarbonsäure befindet sich jedes ihrer beiden Nachbarcarboxyle auch zugleich benachbart je einem Stickstoffatom des Pyrazinkerns; die Möglichkeit zur Abspaltung von Kohlendioxyd erscheint demgemäss gleich günstig für beide Gruppen. Von dem dritten, dem vereinzelt stehenden Carboxyle der Pyrazintricarbonsäure durfte erwartet werden, dass ihm am wenigsten Neigung innewohnt zur Abspaltung von Kohlensäure.

Der Versuch hat nun dieser Erwartung insofern entsprochen, als thatsächlich dieses letzte Carboxyl am schwierigsten Zerfall erleidet. Wird die Pyrazintricarbonsäure in ver-

dünnter, wässriger Lösung oder mit Eisessig andauernd (2—3 Tage lang) gekocht, so liefert sie im Wesentlichen ein Gemisch zweier Dicarbonsäuren des Pyrazins, von welchen die eine leicht als 2,5-Säure erkannt wurde, die zweite, in überwiegender Menge gebildete Säure höchst wahrscheinlich als die 2,6-Dicarbonsäure zu betrachten ist. Hieraus können theoretische Schlüsse gezogen werden, auf welche später zurückgekommen werden soll.

Zunächst sollen hier die beiden isomeren Pyrazindicarbonsäuren und ihre Eigenschaften näher behandelt werden. Eine dritte Säure konnte bis jetzt in reinem Zustande nicht isolirt werden. Die Mutterlaugen der beiden Dicarbonsäuren enthalten zwar neben kleinen Mengen dieser, sowie unveränderter Tricarbonsäure anscheinend eine leicht lösliche vierte Säure, möglicher Weise die Phtalsäure der Pyrazinreihe, die 2,3-Dicarbonsäure, möglicher Weise auch kleine Antheile von Monocarbonsäure. Die kleine Menge und die Leichtlöslichkeit der Substanzen machte eine Trennung unmöglich.

Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, $C_4H_2N_2(COOH)_2 + 2H_2O$,



Von den Zersetzungsprodukten der Tricarbonsäure konnte diese Säure am leichtesten isolirt werden in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, eine Eigenschaft, welche sie gemeinsam hat mit den analog constituirten Säuren des Benzols, sowie des Pyridins, der Terephtalsäure und der Isocinchomeronsäure. Sie zeigte sich in allen ihren Eigenschaften identisch mit der aus 2,5-Dimethylpyrazin durch Oxydation mittelst Permanganat gewonnenen Dicarbonsäure.[1]) Namentlich konnte auch der charakteristische Unterschied in der Form ihrer Abscheidung aus wässriger Lösung beobachtet werden, je nachdem dieselbe durch Zersetzung einer Salzlösung mittelst Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wird oder in der Siedehitze. Im ersteren Falle scheidet sich die Säure stets als schweres

[1]) Dies. Journ. [2] **47**, 487.

Krystallpulver aus, im letzteren Falle meist in äusserst feinen, langen Nadeln von lebhaftem Glanze, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, beim Abkühlen jedoch ziemlich rasch Umwandlung erfahren in die erstere Krystallform; die feinnadlige Abscheidung dürfte wohl als die wasserfreie Säure anzusehen sein.

Zur näheren Charakterisirung, namentlich auch behufs Identificirung mit der aus Pyrazintetracarbonsäure durch Abspalten von Kohlendioxyd gewonnenen Dicarbonsäure[1]) wurden noch einige Salze dargestellt, von welchen namentlich die Salze der Alkalien durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind.

Das Kaliumsalz, $C_4H_2N_2(COOK)_2$, wurde dargestellt aus der Säure und kohlensaurem Kali. Die Säure löst sich unter starker Kohlensäureentwicklung und aus der zunächst klaren Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit das Kaliumsalz als farbloses Krystallpulver ab; unter dem Mikroskop betrachtet, besteht dasselbe aus schön ausgebildeten, glänzenden Prismen. Das Salz krystallisirt wasserfrei; seine wässrige Lösung reagirt neutral. Zur Analyse wurde es mit Schwefelsäure abgeraucht, das Kalium als Sulfat gewogen.

0,2492 Grm. lufttrocknes Salz lieferten 0,1778 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,0797 Grm. Kalium.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COOK)_2$:	Gefunden:
K	31,96	31,98 %.

Das Natriumsalz, $C_4H_2N_2(COONa)_2$, in derselben Weise dargestellt wie das Kaliumsalz mittelst kohlensaurem Natron ist in Wasser schwerer löslich als das vorige und scheidet sich als farbloser, krystallinischer Niederschlag ab. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht derselbe aus prächtigen Nadeln, welche meist büschel- oder strahlenförmig gruppirt erscheinen. Noch schwerer als in Wasser löst sich das Salz in Natriumcarbonatlösung. Seine wässrige Lösung reagirt neutral. Das Salz krystallisirt gleich dem Kaliumsalz wasserfrei. Seine Schwerlöslichkeit in Wasser liess in Analogie mit dem schwer löslichen Natronsalz der Pyrazintetracarbonsäure ein saures

[1]) L. Wolff, Ber. 26, 722.

Salz vermuthen, doch hat die Analyse gezeigt, dass es sich um das neutrale Salz handelt.

0,1645 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,1102 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,0357 Grm. Na.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COONa)_2$:	Gefunden:
Na	21,69	21,70 %.

Das Calciumsalz, $C_4H_2N_2(COO)_2Ca + 4H_2O$, aus dem Ammoniaksalz und Chlorcalcium dargestellt, scheidet sich aus concentrirteren Lösungen sofort in der Hitze als glänzendes Krystallpulver ab, aus verdünnten Lösungen erhält man schöne, flache Nadeln, vielfach schwalbenschwanzartig zugespitzt an den Enden.

0,3190 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei successivem Erhitzen bis schliesslich auf 185° 0,0640 Grm. H_2O.

	Berechnet für Verlust von $3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	20,76	20,06 %.

Nach dem Glühen hinterliessen obige 0,3190 Grm. lufttrocknes Salz 0,0629 Grm. CaO, entsprechend 0,0449 Grm. Ca.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COO)_2Ca+4H_2O$:	Gefunden:
Ca	14,38	14,07 %.

Dieses Salz zeigt also gleichen Krystallwassergehalt wie das von Wolff[1]) erwähnte Kalksalz einer Pyrazindicarbonsäure aus der Tetracarbonsäure.

Das Strontiumsalz, $C_4H_2N_2(COO)_2Sr+5H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Strontiumnitrat zu einer heissen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure schon in der Hitze ab als ein in kaltem sowohl, wie in warmem Wasser schwer lösliches, farbloses, krystallinisches Pulver; unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als farblose Prismen. Die 5 Mol. Krystallwasser werden sehr energisch festgehalten, erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur abgegeben.

0,2851 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei successivem Erhitzen bis 220° 0,0734 Grm. H_2O.

	Berechnet für $5H_2O$:	Gefunden:
H_2O	26,24	25,74 %.

1. 0,3633 Grm. lufttrocknes Salz lieferten 0,1937 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,0921 Grm. Sr.

---

[1]) A. a. O.

2. 0,2851 Grm. lufttrocknes Salz lieferten 0,1522 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,0723 Grm. Sr.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COO)_2Sr+5H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Sr	25,36	25,35	25,36 %

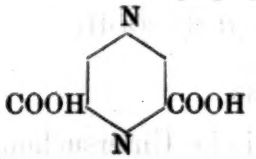
Das Silbersalz, $C_4H_2N_2(COOAg)_2$, ist ein gelblichweisser, amorpher, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen des trocknen Salzes tritt Verpuffung ein. Zur Analyse wurde das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst, und das Metall mittelst Salzsäure als Chlorsilber abgeschieden.

0,2850 Grm. trockne Substanz lieferten 0,2148 Grm. AgCl, entsprechend 0,1617 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COOAg)_2$:	Gefunden:
Ag	56,54	56,74 %

Mit diesen vorstehend beschriebenen Salzen erwiesen sich alle die gleichnamigen Salze identisch, wie sie vergleichshalber aus der dem 2,5-Dimethylpyrazin entstammenden Dicarbonsäure dargestellt wurden.

Pyrazin-2,6-dicarbonsäure, $C_4H_2N_2(COOH)_2 + 2H_2O$,



Die Gewinnung dieses zweiten Zersetzungsproduktes der Pyrazintricarbonsäure wurde im Wesentlichen erzielt durch seine Löslichkeit in Alkohol. Diese isomere Dicarbonsäure ist auch in warmem Wasser leicht löslich, löst sich dagegen ziemlich schwer in Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Aus ihrer wässrigen Lösung krystallisirt sie bei weitem am schönsten, in oft 1—2 Ccm. langen, dünnen Nadeln von äusserst lebhaftem Glanze oder aber in compakten, kürzeren Prismen. Im Aussehen sowohl, wie in ihrer Löslichkeit unterscheidet sie sich sehr prägnant von der 2,5-Dicarbonsäure. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird durch Eisenvitriol lebhaft roth bis violettroth gefärbt; die Farbe verschwindet auf Zusatz von Mineralsäuren. Die auf dem Wasserbade getrocknete Säure schmilzt im Capillarrohr erhitzt bei 217°—218° unter stürmischer Gasentwicklung und Zersetzung; bei sehr raschem

Erhitzen kann der Schmelzpunkt auch einige Grade höher gefunden werden. Die Säure enthält gleich der isomeren 2,5-Dicarbonsäure 2 Mol. Krystallwasser, welche sie leicht bei 100° verliert und beim Stehen an der Luft nicht wieder aufnimmt (Unterschied von der 2,5-Säure).

1. 0,2550 Grm. lufttrockne Säure verloren im Dampftrockenschrank während 2 Stunden 0,0460 Grm. H_2O.

2. 0,1889 Grm. lufttrockne Säure einer anderen Darstellung verloren während 6 Stunden im Dampftrockenschrank 0,0343 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COOH)_2+2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	17,64	18,04	18,15 %.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

0,1059 Grm. lufttrockne Säure lieferten 0,1343 Grm. CO_2 und 0,0400 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COOH)_2+2H_2O$:	Gefunden:
C	35,29	34,66 %
H	3,92	4,19 „.

Analyse der wasserfreien Säure:

0,1127 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,1785 Grm. CO_2 und 0,0261 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COOH)_2$:	Gefunden:
C	42,85	43,20 %
H	2,38	2,57 „.

Die krystallographische Untersuchung der Säure verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Dr. A. Fock-Berlin. Er theilt Folgendes darüber mit:

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1{,}0529 : 1 : ?$$

$$\beta = 62° 43\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\ \infty P$ und $c = \{001\}\ o\,P$.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 3 Mm. lang und 1 Mm. dick. Andere Formen als m {110} und c {001} konnten nicht aufgefunden werden, so dass die Bestimmung der Constanten unvollständig bleibt. Ein Individuum erwies sich als Zwilling nach {100}.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (110) = 86° 12'$$
$$m : c = (110) : (001) = 70° 27'.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c = \{001\}$. Ebene der optische Axen senkrecht zur Symmetrie-Ebene. Erste Mittellinie scheinbar ca. 5° im spitzen Winkel β gegen die zugehörige Normale geneigt.

$$2E \text{ ca. } 82°.$$

Dispersion der Axen $\varrho < v$. Horizontale Dispersion nicht merklich.

Salze der Pyrazin-2,6-dicarbonsäure.

Auch bei der Pyrazin-2,6-dicarbonsäure zeichnen sich das Silbersalz, sowie die Salze der alkalischen Erden durch ihre Schwerlöslichkeit aus. Zum Unterschied von der isomeren 2,5-Dicarbonsäure sind die Alkalisalze in Wasser leicht löslich.

Das Ammoniaksalz hinterbleibt beim Abdampfen der Säure mit Ammoniak in feinen, farblosen Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Durch Wechselwirkung mit Salzlösungen wurden folgende Salze dargestellt:

Das Baryumsalz krystallisirt am schönsten, in prachtvollen, glänzenden, sehr dünnen Blättchen, welche in ihrem Aussehen viel an das gleichnamige Salz der 2,5-Dicarbonsäure erinnern. Das einmal abgeschiedene Salz geht auch beim Kochen mit Wasser nur spärlich in Lösung.

Das Calciumsalz ist leichter löslich als das Baryumsalz; es krystallisirt erst nach mehrstündigem Stehen in glänzenden, farblosen, prismatischen Nadeln.

Das Strontiumsalz, ungefähr von gleicher Löslichkeit wie das vorige, bildet vier- oder sechsseitige, auch an den Endflächen gut ausgebildete glänzende Prismen.

Das Cadmiumsalz ist gleich dem Baryumsalz besonders löslich und scheidet sich in farblosen, glänzenden, concentrisch geordneten Prismen ab; das einmal ausgeschiedene Salz löst sich äusserst schwer in Wasser.

Das Kupfersalz ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich als weissgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag ab.

Das Bleisalz bildet farblose, regelmässig ausgebildete, schräg abgeschnittene, vierseitige Prismen und ist in Wasser mässig schwer löslich.

Das Silbersalz, $C_4H_2N_2(COOAg)_2 + H_2O$, aus dem Ammoniaksalze der Säure und Silbernitrat dargestellt, scheidet sich als ein schwach gelb gefärbter, mikrokrystallinischer Niederschlag ab, welcher in Wasser so gut wie unlöslich ist. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° kaum merklich an Gewicht, enthält aber trotzdem 1 Mol. Krystallwasser.

1. 0,1923 Grm., bei 140° getrocknet, lieferten 0,1385 Grm. AgCl, entsprechend 0,1043 Grm. Ag.

2. Silbersalz einer anderen Darstellung wurde nach zehntägigem Liegen an der Luft bei 110° getrocknet. Hierbei fand ein geringer Verlust statt, der nicht vermehrt wurde beim Trocknen bei 130°—140°; er betrug ca. $^3/_4$ %. Beim Stehen an der Luft wurde dieser Verlust rasch wieder ergänzt; schon dieses Verhalten weist auf die Gegenwart von Krystallwasser hin, welches von dem Salze ausnahmsweise fest gehalten wird.

0,3298 Grm. völlig lufttrocknes Salz gaben 0,2360 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,1777 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_4H_2N_2(COOAg)_2 + H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	54,00	54,24	53,88 %.

Bei dem Zerfall der Pyrazintricarbonsäure, wie er durch Kochen mit Wasser bewirkt wird, bilden sich also mindestens zwei der drei theoretisch möglichen isomeren Dicarbonsäuren. Ueber die erste der vorstehend beschriebenen beiden Säuren kann hinsichtlich ihrer Constitution kein Zweifel obwalten; sie ist identisch mit der aus 2,5-Dimethylpyrazin auf dem Wege der Oxydation erhaltenen Dicarbonsäure, also die Pyrazin-2,5-dicarbonsäure.

Bei der zweiten, durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Säure besteht eine doppelte Möglichkeit betreffs der Stellung ihrer Carboxyle; sie kann die Pyrazin-2,3- oder aber die 2,6-Säure sein, in ihrer Constitution also Analogie zeigen mit der Phtalsäure, resp. Chinolinsäure oder aber der Isophtalsäure, resp. der Dipicolinsäure. Ihr Verhalten in der Resorcinschmelze spricht zu Gunsten einer Orthodicarbonsäure. Erhitzt man nämlich die Säure mit Resorcin ca. $^1/_2$ Stunde lang im Oelbad auf 145°—150°, nicht höher[1]), so erhält man eine leicht gefärbte Schmelze, welche mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak eine im durchfallenden Lichte bräunlich gefärbte Lösung liefert, die im auffallenden Lichte lebhaft grüne Fluorescenz zeigt. Ganz die gleiche Erscheinung zeigt auch die Pyrazintricarbonsäure, nicht aber die Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, wenigstens tritt die Fluorescenz der Lösung nicht sofort ein. Dieses Verhalten könnte aufgefasst werden als ein Beweis für das Vorliegen einer ortho-Dicarbonsäure, doch darf man sich nicht verhehlen, dass auf das Ergebniss einer solchen Resorcinschmelze ein allzugrosser Werth nicht

[1]) Buchner, Ber. 27, 3248; v. Rothenburg, dies. Journ. [2] 51, 159; Knorr, Ber. 28, 688.

gelegt werden kann, namentlich wenn man sieht, dass die ammoniakalisch-wässrige Lösung einer Resorcinschmelze der 2,5-Säure zwar nicht sofort, aber nach 1—2tägigem Stehen an der Luft gleichfalls lebhaft fluorescirt, wenn man ferner sieht, dass beim Erhitzen von Resorcin für sich allein auf 150° dieselbe Erscheinung, in der ammoniakalischen Lösung beim Stehen an der Luft gleichfalls Fluorescenz eintritt. Diese Erscheinung kann sogar beobachtet werden, wenn man Resorcin ohne jedes Erhitzen einfach in Wasser löst, einige Tropfen Ammoniak oder Alkali zusetzt und an der Luft stehen lässt. Nach wenigen Augenblicken schon beginnt die Lösung sich zu färben, zunächst gelb, allmählich in Grün übergehend, und nach mehrtägigem Stehen ist lebhafte Fluorescenz unverkennbar. Daraus erhellt, dass die Ergebnisse einer Resorcinschmelze bei der Beurtheilung der Constitution einer Dicarbonsäure nur mit Vorsicht zu verwenden sind, dass jedenfalls ein absolut sicherer Beweis aus ihnen nicht abgeleitet werden kann. Tritt die Fluorescenzerscheinung sofort nach dem Lösen der Schmelze ein, so ist es nach den gemachten Beobachtungen immerhin wahrscheinlich, dass man es mit einer Orthodicarbonsäure zu thun hat.

Wenn gleichwohl die zweite der aus der Pyrazintricarbonsäure entstandenen Säuren nicht als eine o-Dicarbonsäure aufgefasst wurde, sondern als die Pyrazin-2,6-dicarbonsäure, so geschah dies, weil ein anderes experimentelles Ergebniss diese letztere Constitution als die wahrscheinlichere erscheinen lässt. Erhitzt man nämlich die fragliche Säure einige Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, so kann nur die unveränderte Säure wiedergewonnen werden; eine Anhydridbildung, wie sie von einer o-Dicarbonsäure erwartet werden darf und wie sie unter diesen Umständen bei der Chinolinsäure[1]), wie auch bei der Cinchomeronsäure[2]) thatsächlich stattfindet, wurde nicht beobachtet.

Ein positiverer Beweis als dieses Ausbleiben der Anhydridbildung wird sich übrigens demnächst ergeben bei der Oxydation der aus 1,2-Diketonen und Aethylendiamin dargestellten dialkylirten Pyrazine, welche gemäss ihrer synthetischen Bildung die beiden Alkylgruppen in Orthostellung enthalten müssen. Von

[1]) Bernthsen u. Mettegang, Ber. 20, 1208.
[2]) Goldschmiedt u. Strache, Monatsh. 10, 156.

der hierbei zu erwartenden Säure müsste die vorliegende verschieden sein.

Schliesslich sprechen für die Auffassung der fraglichen Säure als Pyrazin-2,6-dicarbonsäure ausser dem negativen Ergebniss bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid auch noch andere Gründe. Erfahrungsgemäss erleiden in heterocyklischen Verbindungen Carboxylgruppen, welche einem Stickstoffatom benachbart sind am leichtesten Zerfall. Im vorliegenden Falle trifft das für alle Carboxyle gleichmässig zu, alle befinden sich einem N-Atom benachbart, erleiden also gleich leicht Zerfall. Zwei unter den drei Carboxylen befinden sich jedoch insofern in einer besonderen Situation, als sie an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind; man darf nun nach allen seitherigen Erfahrungen erwarten, dass von den drei Carboxylen der Pyrazintricarbonsäure diese beiden nachbarlichen Carboxyle am leichtesten dem Zerfall unterliegen und zwar jedes gleichmässig leicht mit Rücksicht auf die völlige Symmetrie des Moleküls. Wenn es sich nun zeigt, dass eines dieser Carboxyle ganz hervorragend leicht Zerfall erleidet gegenüber dem andern, so muss hierfür eine besondere Veranlassung vorhanden sein. Diese Veranlassung kann nur erblickt werden in dem letzten der Substituenten, in dem dritten Carboxyl, welches jedoch nur bei Annahme von Parabindungen einen directen Einfluss auf eines der beiden andern Carboxyle auszuüben vermag, wie aus der Formel leicht ersichtlich ist:

Das in 5 befindliche Carboxyl steht demnach gewissermassen zwischen zwei Carboxylen und wird deshalb am leichtesten von den beiden benachbarten Carboxylen Abspaltung erfahren, mit andern Worten, die Pyrazin-2,6-dicarbonsäure wird von allen Dicarbonsäuren in hervorragender Menge gebildet werden, und dem entsprechen die Thatsachen. Nur die sog. Diagonalformel erklärt leicht und einfach das Verhalten der Pyrazintricarbonsäure bei höherer Temperatur. Für sie spricht übrigens auch das Verhalten der Tetracarbonsäure des Pyrazins, wie es Wolff beobachtet hat; diese liefert in höherer Temperatur hauptsächlich Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, indem zwei parastän-dige Carboxyle Zerfall erleiden.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Sechsunddreissigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Amide und Anilide der ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren;

von

F. Stohmann und E. Haussmann.

(Aus den Berichten der Kön. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften 1897, S. 1, vom Verfasser mitgetheilt.)

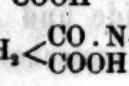
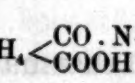
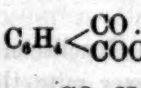
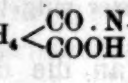
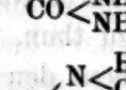
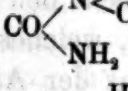
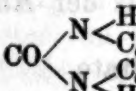
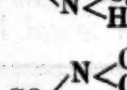
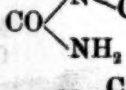
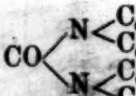
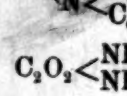
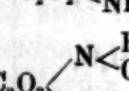
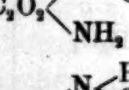
Diese Arbeit schliesst sich eng an die der Abhandlung XXXIV, welche von der Bildung der Amide und der Anilide der einbasischen Säuren handelt, an. Ihrer Natur nach haben wir hier aber mit weiteren Processen zu thun, insofern, als wir bei den zweibasischen Säuren zwischen den Amiden, resp. Aniliden noch ein Zwischenglied haben, welches bei jenen fehlt, nämlich das der Aminsäuren, resp. das der Anilsäuren.

Abgeleitete Resultate.

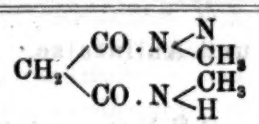
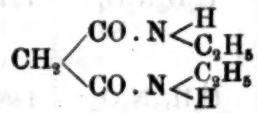
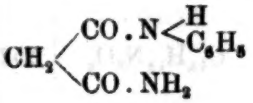
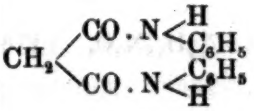
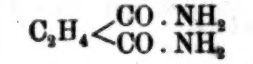
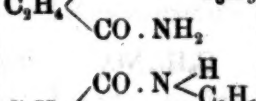
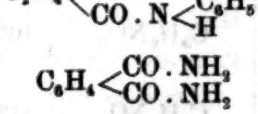
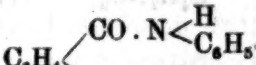
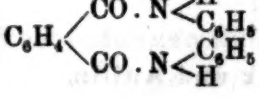
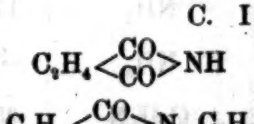
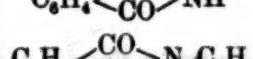
Uebersicht.

			Mol.-Gew. Grm.	Wärmewerth, const. Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
		A. Säuren.			
Oxalsäure[1].	$\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	$C_2H_2O_4$	90	60,2	196,8
Malonsäure[2]. . . .	$CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	$C_3H_4O_4$	104	207,3	212,7
Bernsteinsäure[3]. .	$C_2H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	$C_4H_6O_4$	118	356,8	226,2
Phtalsäure(Ortho)[4]	$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$	$C_8H_6O_4$	166	771,6	187,4
Oxaminsäure	$\begin{matrix}CO.NH_2\\COOH\end{matrix}$	$C_2H_3NO_3$	89	132,0	159,5

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 202. [2]) Das. S. 206. [3]) Das. S. 206.
[4]) Das. S. 138.

			Mol.-Gew. Grm.	Wärmewerth, const. Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
Oxanilsäure		$C_8H_7NO_3$	165	863,1	130,4
Malonanilsäure . . .		$C_9H_9NO_3$	179	1013,4	143,1
Succinanilsäure . . .		$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1166,5	153,0
Phtalaminsäure . .		C_8H_7NO	165	850,7	142,8
Phthalanilsäure . .		$C_{14}H_{11}NO_3$	241	1577,9	117,6
B. Amide und Anilid.					
Harnstoff[1])		CH_4N_2O	60	152,2	79,8
Monophenylharnstoff		$C_7H_8N_2O$	136	880,0	54,0
Sym. Diphenylharnstoff		$C_{13}H_{12}N_2O$	212	1612,8	23,2
Asym. Diphenylharnstoff		$C_{13}H_{12}N_2O$	212	1614,2	21,8
Tetraphenylharnstoff		$C_{26}H_{20}N_2O$	364	3075,0	−35,0
Oxamid		$C_2H_4N_2O_2$	88	203,3	122,7
Phenyloxamid . . .		$C_8H_8N_2O_2$	164	937,5	90,5
Oxanilid		$C_{14}H_{12}N_2O_2$	240	1665,4	64,6
Malonamid		$C_3H_6N_2O_2$	102	358,8	130,2

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 387.

			Mol.-Gew. Grm.	Wärmewerth, const. Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
Dimethylmalonamid		$C_5H_{10}N_2O_2$	130	686,0	129,0
Diäthylmalonamid		$C_7H_{14}N_2O_2$	158	995,1	145,9
Monophenylmalonamid, wasserfrei		$C_9H_{10}N_2O_2$	178	1088,9	102,1
Monophenylmalonamid, krystallisirt	—	$C_9H_{10}N_2O_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	187	1088,7	136,8
Diphenylmalonamid		$C_{15}H_{14}N_2O_2$	254	1818,0	75,0
Succinamid		$C_4H_8N_2O_2$	116	509,7	142,3
Monophenylsuccinamid		$C_{10}H_{12}N_2O_2$	192	1244,6	109,4
Succinanilid		$C_{16}H_{16}N_2O_2$	268	1971,3	84,7
Phtalamid		$C_8H_8N_2O_2$	164	921,7	106,3
Phenylphtalamid . .		$C_{14}H_{12}N_2O_2$	240	1651,1	78,9
Diphenylphtalamid		$C_{20}H_{16}N_2O_2$	316	2383,2	48,8
	C. Imide.				
Succinimid		$C_4H_5NO_2$	99	438,1	110,4
Phenylsuccinimid .		$C_{10}H_9NO_2$	175	1168,5	82,0
Phtalimid		$C_8H_5NO_2$	147	850,2	74,3
Phenylphtalimid . .		$C_{14}H_9NO_2$	223	1579,1	47,4

			Mol.-Gew. Grm.	Wärmewerth, const. Druck Cal.	Bildungswärme Cal.
D. Ammonium- und Anilnsalze.					
Oxalsaures Ammonium	$C_2O_2<^{ONH_4}_{ONH_4}$	$C_2H_8N_2O_4$	124	193,8	270,2
Malonsaures Ammonium	$CH_2<^{CO.ONH_4}_{CO.ONH_4}$	$C_3H_{10}N_2O_4$	138	349,6	277,4
Bernsteinsaures Ammonium	$C_2H_4<^{CO.ONH_4}_{CO.ONH_4}$	$C_4H_{12}N_2O_4$	152	502,8	287,2
Phtalsaures Ammonium	$C_6H_4<^{CO.ONH_4}_{CO.ONH_4}$	$C_9H_{12}N_2O_4$	200	923,0	243,0
Oxalsaures Anilin .	$C_2O_2<^{ONH_3.C_6H_5}_{ONH_3.C_6H_5}$	$C_{14}H_{16}N_2O_4$	276	1662,3	205,7
E. Ester.					
Carbaminsäureäthylester	$CO<^{NH_2}_{OC_2H_5}$	$C_3H_7NO_2$	89	397,5	126,0
Phenylcarbaminsäureäthylester . .	$CO<^{N<^{H}_{C_6H_5}}_{OC_2H_5}$	$C_9H_{10}NO_2$	165	1128,3	62,7
Oxaminsäuremethylester	$C_2O_2<^{NH_2}_{OCH_3}$	$C_3H_5NO_3$	103	304,7	149,8
Oxaminsäureäthylester	$C_2O_2<^{NH_2}_{OC_2H_5}$	$C_4H_7NO_3$	117	457,7	159,8
Phenyloxaminsäureäthylester .	$C_2O_2<^{N<^{H}_{C_6H_5}}_{OC_2H_5}$	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1191,2	128,3
F. Ammoniak und Anilin.					
Ammoniak (Gas) [1]	NH_3	NH_3	17	90,6	12,9
„ (flüssig) [1]	NH_3	NH_3	—	85,2	18,3
Anilin	$N<^{H_2}_{C_6H_5}$	C_6H_7N	93	810,7	−5,2

[1]) Ber. Kön. Gesellsch. d. Wiss. 1894, 3.

Isomerie.

Unter unseren Verbindungen haben wir drei Paare von Isomeren, von denen jedes gleiche empirische Zusammensetzung, aber sehr verschiedenen Wärmewerth besitzt. Es sind dies:

Oxanilsäure	$C_8H_7NO_2$	863,1 Cal.
Phtalaminsäure		850,7 Cal.
Phenyloxamid	$C_8H_8N_2O_2$	937,5 Cal.
Phtalamid		921,7 Cal.
Oxanilid	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	1665,4 Cal.
Phenylphtalamid		1651,1 Cal.

Für die beiden ersten Säuren erklärt sich die Verschiedenheit auf einfachste Weise durch ihre Stärke, d. i. durch ihren verschiedenen Gehalt an chemischer Energie. Während die Oxanilsäure eine starke Säure ist, so ist Phtalaminsäure eine sehr viel schwächere Säure. Die Constante des elektrischen Leitvermögens ist bei beiden nach Ostwald[1])

	K
Oxanilsäure	1,21
Phtalaminsäure	0,016

Die Oxanilsäure ist daher 76 Mal stärker als die Phtalaminsäure und enthält also auch ungleich mehr chemische Energie als diese, wodurch deren Gesammtenergie erhöhet werden muss, wie mehrfach von uns nachgewiesen worden ist.

Ausserdem kommen bei sämmtlichen Verbindungen noch gemeinschaftliche Constitutionsverschiedenheiten in Betracht, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt.

Verbindungen mit hohem Wärmewerth:

Oxanilsäure, $C_2O_2\begin{cases}N\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases}\\OH\end{cases}$, Phenyloxamid, $C_2O_2\begin{cases}N\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases}\\NH_2\end{cases}$,

Oxanilid, $C_2O_2\begin{cases}N\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases}\\N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}\end{cases}$.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 3, 287, 397.

Verbindungen mit geringem Wärmewerth:

Phtalaminsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\COOH\end{matrix}$, Phtalamid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$,

Phenylphtalamid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.N<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\\CO.NH_2\end{matrix}$.

Die hier in Betracht kommenden isomeren Verbindungen von hohem Wärmewerthe unterscheiden sich daher dadurch von denen von geringem Wärmewerthe, dass erstere ausnahmslos die durch Phenyl substituirte Amidgruppe enthalten; diese kommt zwar im Phenylphtalamid ebenfalls vor, aber das ihm isomere Oxanilid enthält diese Gruppe zweimal, während sie im Phenylphtalamid nur einmal auftritt.

Auf den Einfluss, welchen der Eintritt der negativen Phenylgruppe auf die elektrische Leitfähigkeit ausübt, ist bereits mehrfach von Ostwald hingewiesen worden. Da die elektrische Leitfähigkeit aber nur ein Ausdruck für die Aviditätsgrösse der Säuren ist, und da die Aviditätsgrösse wieder nur durch die Menge von chemischer Energie der betreffenden Verbindung bedingt ist, und da die chemische Energie nur ein Theil der Gesammtenergie einer Verbindung ist, so muss alles, was zur Steigerung der Energie beiträgt, auch eine Erhöhung des Wärmewerthes, der nur ein Maass der Energie ist, bedingen. Wir haben in Früherem vielfach Gelegenheit gehabt, auf den innigen Zusammenhang zwischen dem Gehalte an chemischer Energie und Wärmewerth hinzuweisen.

Vielleicht kommt aber in noch höherem Maasse in Betracht, dass die sämmtlichen Körper, deren Wärmewerth ein hoher ist, Derivate der Oxalsäure, während die anderen Derivate der Orthophtalsäure sind. Die Orthophtalsäure, obgleich selbst eine recht starke Säure, ist doch viel schwächer als die Oxalsäure; die Constanten des elektrischen Leitvermögens beider verhalten sich wie 10,0 : 0,121 oder wie 82 : 1. Da nun der Energiegehalt zweier Verbindungen, wie vielfach gezeigt ist, in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Wärmewerthe steht, und da dieser sich auch in den Derivaten, wiewohl im abgeschwächten Verhältniss noch wiederfindet, wie sich aus Späterem ergiebt, so wird auch der hohe Werth der Derivate der Oxalsäure verständlich.

Ausserdem haben wir noch zwei Isomere: den symmetrischen und den asymmetrischen Diphenylharnstoff, von denen der erstere einen Wärmewerth von 1612, 8 Cal., der letztere einen Wärmewerth von 1614,2 Cal. hat. Unbedeutend wie diese Verschiedenheiten sind, so entsprechen sie doch der früher schon erkannten Gesetzmässigkeit, nach welcher isomere Körper sich in ihrem Wärmewerthe umgekehrt wie in ihren Schmelzpunkten verhalten. Dies trifft auch hier zu, wie folgende Zahlen beweisen:

	Schmelzp.:	Wärmewerth:
Symmetrischer Diphenylharnstoff . .	238°	1612,8 Cal.
Asymmetrischer Diphenylharnstoff . .	189°	1614,2 Cal.

Homologie.

Die Anfangsglieder der Oxalsäurereihe: Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure, nehmen in thermischer Beziehung eine besondere Stellung ein, insofern als sie nicht die bei den anderen Säuren beobachteten Verschiedenheiten des Wärmewerthes von 156,6 Cal., sondern weit geringere Differenzen zeigen, worauf schon in den Abhandlungen XIX[1]) und XXX[2]) aufmerksam gemacht ist. Die drei Säuren haben nämlich folgende Wärmewerthe und zeigen folgende Differenzen:

Oxalsäure	60,2	
		147,1 Cal.
Malonsäure	207,3	
		149,5 „
Bernsteinsäure	356,8	

Eine Erklärung für diese scheinbare Anomalie haben wir darin gefunden, dass der Wärmewerth dieser Säuren durch ihre grosse chemische Energie beeinflusst ist, insofern als die Oxalsäure eine viel stärkere Säure ist als die Malonsäure, und diese wieder die Bernsteinsäure bedeutend übertrifft; genauer steht das elektrische Leitvermögen, das Maas für die Grösse der chemischen Energie, bei den drei Säuren im Verhältniss wie 10:0,158:0,00665 oder wie 1500:24:1.

Indem diese Säuren in die Anilsäuren übergeführt werden, wird zugleich deren elektrisches Leitvermögen, also auch ihre chemische Energie, erheblich abgeschwächt. Wenn daher unsere Annahme: es stehe der anormale Wärmewerth der

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 219.

[2]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1893, 641; dies. Journ. [2] 49, 108.

Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure in Beziehung zu ihrem hohen Gehalt an chemischer Energie richtig ist, so muss der Wärmewerth der entsprechenden Anilsäuren sich mehr dem Normalen nähern. Wie weit dieses der Fall ist, ergiebt sich aus folgender Zahlenreihe, welche den Wärmewerth der drei hierher gehörenden Anilsäuren umfasst:

Oxanilsäure	863,1	150,3 Cal.
Malonanilsäure	1013,4	
		153,1 „
Succinanilsäure	1166,5	

In dem Maasse wie die chemische Energie abgeschwächt wird, nähern sich daher die Differenzen der Wärmewerthe auch den Normalen, wodurch unsere früheren Vermuthungen bestätigt werden.

Ein Gleiches findet statt bei der Umwandlung der betreffenden Säuren in deren Amide, Anilide und Ammoniumsalze:

Oxamid	203,5 Cal.	155,5 Cal.
Malonamid	358,8 „	
		150,9 „
Succinamid	509,7 „	
Oxanilid	1665,4 Cal.	152,6 Cal.
Malonanilid	1818,0 „	
		153,3 „
Succinanilid	1971,3 „	
Phenyloxamid . . .	987,5 Cal.	151,4 Cal.
Phenylmalonamid . .	1088,9 „	
		155,7 „
Phenylsuccinamid . .	1244,6 „	
Ammoniumoxalat . .	193,8 Cal.	155,8 Cal.
Ammoniummalonat .	349,6 „	
		153,2 „
Ammoniumsuccinat .	502,8 „	

Wir haben daher hier überall eine Annäherung an die normalen Werthe, ohne diese aber ganz zu erreichen. Ja, der Einfluss des eigenthümlichen Charakters der Säure macht sich in gewissem Grade noch geltend bei der Substitution von Alkylradicalen in der Amidgruppe. Nach Früherem haben wir den Werth für die Substitution eines Methyls, wenn dieses an Stickstoff gebunden ist, von 166,6 Cal. zu erwarten[1]), für die Substitution eines Methyls, bei der Bindung an Kohlenstoff, von 156,6 Cal. Demnach würde der Werth eines an Stickstoff gebundenen Aethyls 166,6 + 156,6, also 323,2 Cal. betragen.

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 32; dies. Journ. [2] 52, 68.

Wie weit dieses hier zutrifft, ergiebt sich aus der Vergleichung des Malonamids mit dem Dimethylmalonamid und mit dem Diäthylmalonamid:

Malonamid	358,8 Cal.	2 . 163,6 Cal.
Dimethylmalonamid . .	686,0 „	
Malonamid	358,8 Cal.	2 . 318,15 Cal.
Diäthylmalonamid . . .	995,1 „	
Dimethylmalonamid . .	686,0 Cal.	2 . 145,5 Cal.
Diäthylmalonamid . . .	995,1 „	

Wir finden daher für

die Bindung eines Methyls an Kohlenstoff 154,5 Cal. statt 156,6 Cal.;
die Bindung eines Methyls an Stickstoff 163,6 Cal. statt 166,6 Cal.;
die Bindung eines Aethyls an Stickstoff 318,15 Cal. statt 323,2 Cal.

Die beobachteten Abweichungen sind allerdings nicht sehr gross, aber doch ausserhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegend und sie gewinnen dadurch, dass sie immer im gleichen Sinne sich bewegen, sehr an Bedeutung.

Auch bei dem Methyl- und Aethylester der Oxaminsäure kommt nicht der volle Werth der substituirten Methylgruppe zur Geltung, denn wir finden:

Oxaminsäuremethylester .	304,7 Cal.	153,0 Cal.
Oxaminsäureäthylester .	457,7 „	

Bei den Amiden und Aniliden der einbasischen Säuren kommen die Abweichungen bei den Homologen, mit Ausnahme des ersten Gliedes der Reihe, nicht vor, wie aus den Zusammenstellungen in Abhandlung XXXIV[1]) hervorgeht.

Bildung der Aminsäuren und der Amide.

Bei den zweibasischen Säuren erfolgt die Amidirung in zwei auf einander folgenden Stadien. Im ersten lagert sich, unter Abspaltung der Elemente von 1 Mol. Wasser, 1 Mol. Ammoniak an die Säure, wobei eine Aminsäure entsteht; im zweiten Stadium wiederholt sich der gleiche Process, unter Bildung eines Amides. So geht die Oxalsäure nacheinander in Oxaminsäure und in Oxamid über, nach folgenden Gleichungen:

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 25; dies. Journ. [2] 52, 64.

$$C_2H_2O_4 + NH_3 = C_2H_3NO_3 + H_2O$$
$$C_2H_3NO_3 + NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + H_2O.$$

Dabei erfahren die Produkte des Processes folgende Erhöhung ihres Wärmewerthes:

Oxalsäure	60,2 Cal.	71,8 Cal.	
Oxaminsäure	132,0 „	71,3 „	
Oxamid	203,3 „		
Phtalsäure	771,6 Cal.	79,1 Cal.	
Phtalaminsäure . . .	850,7 „	71,0 „	
Phtalamid	921,7 „		

Die Malonaminsäure ist nicht bekannt, die Succinaminsäure fehlt uns leider; dagegen verfügen wir über die ganze Reihe der Anilsäuren und deren Amide. Bei diesen haben wir folgenden Zuwachs der Wärmewerthe:

Oxanilsäure	863,1 Cal.	74,4 Cal.
Phenyloxamid	937,5 „	
Malonanilsäure	1013,4 Cal.	75,5 Cal.
Phenylmalonamid . . .	1088,9 „	
Succinanilsäure	1166,5 Cal.	78,1 Cal.
Phenylsuccinamid . . .	1244,6 „	
Phtalanilsäure	1577,9 Cal.	73,2 Cal.
Phenylphtalamid . . .	1651,1 „	

Von der Malon- und Bernsteinsäure können wir die Wärmetönung beim Uebergange zu deren Amiden berechnen, wenn wir von den uns fehlenden Zwischenstufen absehen und den Werth der betreffenden Amide von den Säuren und 2 Mol. Ammoniak, unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser, ableiten:

Malonsäure	207,3 Cal.	2 . 75,75 Cal.
Malonamid.	358,8 „	
Bernsteinsäure	356,8 Cal.	2 . 76,45 Cal.
Succinamid	509,7 „	

Der mittlere Zuwachs des Wärmewerthes beim Uebergange der zweibasischen Säuren in deren Amide beträgt daher zweimal 74,9 Cal. Bei den einbasischen Säuren hatten wir für die gleiche Reaction 75,9 Cal. gefunden.[1]) Abhndl. XXXIV.

Wenn hiernach der mittlere Werth der Bildung der Amide aus den zweibasischen Säuren sich zu 2 . 74,9 Cal. ergiebt, so

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 33; dies. Journ. [2] 52, 69.

würde man den wahrscheinlichen Wärmewerth der Kohlensäure aus dem bekannten Werthe ihres Amides, des Carbamids oder Harnstoffs, ableiten können. Der Wärmewerth des Harnstoffs ist 152,2 Cal. Da nun die Amide der zweibasischen Säuren einen um 2 . 74,9 Cal. höheren Wärmewerth als deren Säuren besitzen, so würde hiernach der Wärmewerth der zweibasischen Kohlensäure $152{,}2 - 74{,}9 \cdot 2 = 2{,}4$ Cal. betragen. Wir haben diesen Werth bereits vor langer Zeit, als noch wenig Bestimmungen vorlagen, auf gleiche Weise berechnet und denselben damals negativ zu 5,0 Cal. gefunden. Abhndl. XXV.[1])

Für die Wärmetönung der oben angeführten Gesammtprocesse ergeben sich folgende Werthe, wenn der Werth des flüssigen Ammoniaks mit 85,2 Cal. in die Gleichungen eingeführt wird. Wir verwenden den Werth für flüssiges Ammoniak, um einen besseren Vergleich mit den unten zu besprechenden Aniliden zu haben.

Oxalsäure $C_2H_2O_4 + NH_3 = C_2H_3NO_3 + H_2O$ . . . + 13,4 Cal.
60,2 85,2 132,0

Oxaminsäure $C_2H_3NO_4 + NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + H_2O$ . . . + 13,9 Cal.
132,0 85,2 203,3

Phtalsäure $C_8H_6O_4 + NH_3 = C_8H_7NO_3 + H_2O$ . . . + 6,1 Cal.
771,6 85,2 850,7

Phtalaminsäure $C_8H_7NO_3 + NH_3 = C_8H_8N_2O_2 + H_2O$ . . . + 14,2 Cal.
850,7 85,2 921,7

Oxanilsäure $C_8H_7NO_3 + NH_3 = C_8H_8N_2O_2 + H_2O$ . . . + 10,8 Cal.
863,1 85,2 937,5

Malonanilsäure $C_9H_9NO_3 + NH_3 = C_9H_{10}N_2O_2 + H_2O$ . . . + 9,7 Cal.
1013,4 85,2 1088,9

Succinanilsäure $C_{10}H_{11}NO_3 + NH_3 = C_{10}H_{12}N_2O_2 + H_2O$ . . . + 7,1 Cal.
1166,5 85,2 1244,6

Phtalanilsäure $C_{14}H_{11}NO_3 + NH_3 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2O$ . . . + 12,0 Cal.
1577,9 85,2 1651,1

Malonsäure $C_3H_4O_4 + 2NH_3 = C_3H_6N_2O_2 + 2H_2O + 2 \cdot 9{,}45$ Cal.
207,3 2 . 85,2 358,8

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 + 2NH_3 = C_4H_8N_2O_2 + 2H_2O$ . . . + 2 . 8,25 Cal.
356,8 2 . 85,2 509,7

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 398.

Der Process verläuft daher in allen Fällen exotherm, unter Freiwerden einer Wärmemenge von durchschnittlich 10,2 Cal.

Bei der Berechnung der Bildungswärme der Amide der einbasischen Säuren hatten wir mit gasförmigem Ammoniak vom Wärmewerthe 90,6 Cal. gerechnet und als mittlere Wärmetönung den Werth von 15,2 Cal. gefunden.[1]) Abhndl. XXXIV. Reduciren wir dieses auf flüssiges Ammoniak, so ergiebt sich die mittlere Wärmetönung zu 9,8 Cal.; wir kommen also fast genau zu demselben Werth, welcher sich aus den Amiden der zweibasischen Säuren ableitet.

Bildung der Anilsäuren und der Anilide.

Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt auf ganz gleiche Weise, wie die der Aminsäuren und die der Amide, indem sich an 1 Mol. der zweibasischen Säure zuerst 1 Mol. Anilin unter Bildung einer Anilsäure, und dann ein zweites Molekül Anilin, unter Bildung eines Anilids, jedesmal unter Austritt der Elemente von 1 Mol. Wasser, anlagert, nach folgenden Gleichungen:

$$C_2H_2O_4 + C_6H_7N = C_8H_7NO_3 + H_2O,$$
$$C_8H_7NO_3 + C_6H_7N = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2O.$$

Die dabei eintretende Wärmetönung beträgt:

Oxalsäure	60,2 Cal.	802,9 Cal.	
Oxanilsäure	863,1 „		
Oxanilid	1665,4 „	802,3 „	
Malonsäure	207,3 Cal.	806,1 Cal.	
Malonanilsäure . . .	1013,4 „		
Malonanilid	1818,0 „	804,6 „	
Bernsteinsäure . . .	356,8 Cal.	809,7 Cal.	
Succinanilsäure . . .	1166,5 „		
Succinanilid	1971,3 „	804,8 „	
Phtalsäure	771,6 Cal.	806,3 Cal.	
Phtalanilsäure . . .	1577,9 „		
Phtalanilid	2383,2 „	805,3 „	

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 34; dies. Journ. [2] 52, 70.

Oxaminsäure	132,0 Cal.	805,5 Cal.
Phenyloxamid . . .	937,5 „	
Phtalaminsäure . . .	850,7 Cal.	800,4 Cal.
Phenylphtalamid . .	1651,1 „	
Kohlensäure	2,4 Cal.	2 . 805,2 Cal.
Symm. Diphenylharnst.	1612,8 „	

Der mittlere Zuwachs des Wärmewerths beträgt daher bei den zweibasischen Säuren bei dem Uebergange derselben zu den Anilsäuren und den Aniliden je 804,9 Cal. Bei den einbasischen Säuren hatten wir für den Uebergang der Säuren in ihre Anilide einen Zuwachs von 804,6 Cal., also wesentlich den gleichen Werth gefunden.[1])

Für die Wärmetönung der oben angeführten Gesammtprocesse ergeben sich folgende Werthe:

Oxalsäure	$C_2H_2O_4 + C_6H_7N = C_8H_7NO_3 + H_2O$	+ 7,8 Cal.
	60,2 810,7 863,1	
Oxanilsäure	$C_8H_7NO_3 + C_6H_7N = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2O$	+ 8,4 Cal.
	863,1 810,7 1665,4	
Malonsäure	$C_3H_4O_4 + C_6H_7N = C_9H_9NO_3 + H_2O$	+ 4,6 Cal.
	207,3 810,7 1013,4	
Malonanilsäure	$C_9H_9NO_3 + C_6H_7N = C_{15}H_{14}N_2O_2 + H_2O$	+ 6,1 Cal.
	1013,4 810,7 1818,0	
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4 + C_6H_7N = C_{10}H_{11}NO_3 + H_2O$	+ 1,0 Cal.
	356,8 810,7 1166,5	
Succinanilsäure	$C_{10}H_{11}NO_3 + C_6H_7N = C_{16}H_{16}N_2O_2 + H_2O$	+ 5,9 Cal.
	1166,5 810,7 1971,2	
Phtalsäure	$C_8H_6O_4 + C_6H_7N = C_{14}H_{11}NO_3 + H_2O$	+ 4,4 Cal.
	771,6 810,7 1577,9	
Phtalanilsäure	$C_{14}H_{11}NO_3 + C_6H_7N = C_{20}H_{16}N_2O_2 + H_2O$	+ 5,4 Cal.
	1577,9 810,7 2383,2	
Oxaminsäure	$C_2H_3NO_3 + C_6H_7N = C_8H_8N_2O_2 + H_2O$	+ 5,2 Cal.
	132,0 810,7 937,5	
Phtalaminsäure	$C_8H_7NO_3 + C_6H_7N = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2O$	+ 10,3 Cal.
	850,7 810,7 1651,1	
Kohlensäure	$CH_2O_3 + 2C_6H_7N = C_{13}H_{12}N_2O + 2H_2O$	+ 2.5,5 Cal.
	2,4 2 . 810,7 1612,8	

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 35; dies. Journ. [2] **52**, 70.

Die Wärmetönung ist hier ebenfalls exotherm und beträgt durchschnittlich 5,8 Cal. Bei der Bildung der Anilide der einbasischen Säuren hatten wir 6,0 Cal. gefunden. Abh. XXXIV.[1])

Die durchschnittliche Wärmetönung bei der Bildung der Aminsäuren und der Amide haben wir zu 10,2 Cal. gefunden. (S. S. 273.) Sie liegt daher bei den Anilsäuren und Aniliden um 4,4 Cal. tiefer als bei diesen.

Bildung der Amide und Anilide aus den Ammonium-, resp. Anilinsalzen.

Die Bildung der Amide und Anilide der zweibasischen Säuren erfolgt aus deren Ammonium-, resp. Anilinsalzen unter Abspaltung der Elemente von je 2 Mol. Wasser, wofür folgende Bildungsgleichungen einen Ausdruck geben:

Bildung des Oxamids.

$$\underset{193,8}{C_2H_8N_2O_4} = \underset{203,3}{C_2H_4N_2O_2} + 2H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad -2 \,.\, 4{,}75 \text{ Cal.}$$

Bildung des Malonamids.

$$\underset{349,6}{C_3H_{10}N_2O_4} = \underset{358,8}{C_3H_6N_2O_2} + 2H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad -2 \,.\, 4{,}6 \text{ Cal.}$$

Bildung des Succinamids.

$$\underset{502,8}{C_4H_{12}N_2O_4} = \underset{509,7}{C_4H_8N_2O_2} + 2H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad -2 \,.\, 3{,}95 \text{ Cal.}$$

Bildung des Phtalamids.

$$\underset{923,0}{C_8H_{12}N_2O_4} = \underset{921,7}{C_8H_8N_2O_2} + 2H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad +2 \,.\, 0{,}65 \text{ Cal.}$$

Bildung des Oxanilids.

$$\underset{1662,3}{C_{14}H_{16}N_2O_4} = \underset{1665,4}{C_{14}H_{12}N_2O_2} + 2H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad -2 \,.\, 1{,}55 \text{ Cal.}$$

Mit einer Abspaltung der Elemente des Wassers haben wir es ebenfalls bei der Bildung der Aminsäuren und Amide, bei der Bildung der Anilsäuren und Anilide aus den betreffenden Säuren zu thun, aber es verlaufen jene Processe regelmässig unter Freiwerden von Energie, unter Wärmeentwicklung, also exotherm, während die Bildung der Amide und Anilide aus den Ammonium- und aus den Anilinsalzen, mit Ausnahme des

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 71.

Phtalamids, unter Aufnahme von Energie, unter Bindung von Wärme, also endotherm, erfolgt.

Die endotherme Reaction ist der normale Vorgang.

Die Aufnahme von Wasser seitens einer wasserfreien Verbindung ist exotherm. Bei der Aufnahme von Krystallwasser wird Wärme frei; bei allen hydrolytischen Vorgängen geht Energie verloren. Werden diese Processe aber umgekehrt, geht eine Krystallwasser enthaltende Verbindung in den wasserfreien Zustand über, wird ein Alkohol in den zugehörigen Aether verwandelt, werden die durch hydrolytische Processe gespaltenen Produkte in die Ausgangsstoffe zurückgeführt, so erfolgt dies stets unter Vermehrung des Wärmewerthes, unter Aufspeicherung von Energie, endotherm.

Die bei der Bindung von Krystallwasser und bei den hydrolytischen Processen eintretende Wärmetönung haben wir schon in Abhndl. XXVI[1]) erwiesen. Auch hier haben wir einen neuen Beweis für dieselbe in dem Monophenylmalonamid, welches einmal wasserfrei und das andere Mal krystallisirt, mit $^1/_2$ Mol. Wasser verbunden, untersucht wurde. Sind die Differenzen hier auch verschwindend klein, in das Bereich der Beobachtungsfehler fallend, so treten sie doch hervor.

Wenn wir nun bei der Bildung der Amide u. s. w. aus den Säuren, trotzdem dabei eine Abspaltung der Elemente des Wassers erfolgt, eine exotherme Reaction eintreten sehen, so haben wir nach der Ursache dieser Erscheinung zu forschen. Diese ist dadurch begründet, dass die Bildung der Amide u. s. w. aus den Säuren kein einfacher Vorgang ist, sondern sich zusammensetzt aus der Entstehung der Ammonium-, resp. Anilinsalze, wobei die in Reaction tretenden Säuren ihre gesammte chemische Energie verlieren, während im zweiten Stadium die Ammonium-, resp. Anilinsalze erst bei der Umwandlung zur Wasserabspaltung und zur Bildung der Amide kommen.

Für jedes Molekül Ammoniak, welches sich mit Oxalsäure verbindet, gehen, wie S. 282 gezeigt wird, 18,4 Cal. verloren, für jedes Ammoniak, welches in Malonsäure eintritt, 14,05 Cal., bei der Bernsteinsäure beträgt der Energieverlust 12,2 Cal. u. s. f.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 342.

Es muss daher beim weiteren Verlauf des Processes, bei der Bildung der Amide und Anilide, ein Zutritt von Energie erfolgen, um die Bildung der Amide und Anilide zu ermöglichen und dadurch kommt der normale Bildungsprocess zur Geltung.

Die, allerdings geringfügige, Ausnahme von der allgemeinen Regel, welche sich beim Phtalamid zeigt, vermögen wir nicht zu erklären.

Beziehungen der Amide zu den Aniliden.

Die Amide unterscheiden sich von den Aniliden dadurch, dass in letzteren 1 Atom Wasserstoff durch die Phenylgruppe ersetzt ist. Bei dem Studium der Amide und Anilide der einbasischen Säuren hatten wir gefunden[1]), dass mit dem Uebergange der einen Körpergruppe in die andere ein Energiezuwachs von durchschnittlich 729,3 Cal. (Minimum 728,1 Cal., Maximum 732,0 Cal.) verbunden ist.

Die vorliegende Arbeit bietet uns Gelegenheit, die gleiche Reaction weiter zu verfolgen und zwar nicht allein bei den eigentlichen Amiden und Aniliden, sondern auch bei einigen hierher gehörenden Säuren, ferner bei Imiden und bei Ammonium- und Anilinsalzen. Es gewährt daher diese Arbeit weiteren Aufschluss über den Vertretungswerth der Phenylgruppe in sehr verschiedenen Verbindungen, welche jedoch sämmtlich das Gemeinsame haben, dass in den hier in Frage kommenden Stoffen das Phenyl ausnahmslos an Stickstoff gebunden ist.

Das einfachste in Betracht zu ziehende Beispiel wird durch das Ammoniak einerseits und durch das Anilin andererseits gegeben, da beide sich ja nur dadurch unterscheiden, dass im Ammoniak, indem es in Anilin übergeht, ein Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe ersetzt wird. Der Wärmewerth beider ist:

Ammoniak (flüssig) . . .	85,2 Cal.	725,5 Cal.
Anilin	810,7 „	

Zum Vergleich musste hier der Wärmewerth des Ammoniaks im flüssigen Zustande gewählt werden, um dasselbe mit

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 27; dies. Journ. [2] 52, 64.

dem flüssigen Anilin vergleichbar zu machen. Wenngleich dadurch dem Aggregatzustande beider Rechnung getragen ist, so ist doch noch zu berücksichtigen, dass Ammoniak und Anilin sich nicht allein durch ihren Aggregatzustand, sondern auch dadurch unterscheiden, dass ersteres eine höhere Menge von chemischer Energie gegenüber dem letzteren enthält. Hierdurch wird aber seine Gesammtenergie und also sein Wärmewerth beeinflusst und zwar in dem Sinne einer Erhöhung desselben. Wäre diesem Rechnung zu tragen, so würde der Unterschied des Energiegehaltes zwischen Ammoniak und Anilin grösser ausfallen, als er sich bei directer Vergleichung ergeben hat.

Bei den Amin- und den Anilsäuren beträgt der Werth der gleichen Reaction:

Oxaminsäure	132,1 Cal.	731,0 Cal.
Oxanilsäure	863,1 „	
Phtalaminsäure	850,7 Cal.	727,2 Cal.
Phtalanilsäure	1577,9 „	

Bei den Amiden und Aniliden kommen folgende Werthe vor:

Harnstoff	152,2 Cal.	727,8 Cal.
Monophenylharnstoff . . .	880,0 „	
Monophenylharnstoff . . .	880,0 Cal.	732,8 Cal.
Symm. Diphenylharnstoff .	1612,8 „	
Diphenylharnstoff	1612,8 Cal.	2.731,1 Cal.
Tetraphenylharnstoff . . .	3075,0 „	
Oxamid	203,3 Cal.	734,2 Cal.
Phenyloxamid	937,5 „	
Phenyloxamid	937,5 Cal.	727,9 Cal.
Oxanilid	1665,8 „	
Malonamid	358,8 Cal.	730,1 Cal.
Monophenylmalonamid . .	1088,9 „	
Monophenylmalonamid . .	1088,9 Cal.	729,1 Cal.
Diphenylmalonamid . . .	1818,0 „	
Succinamid	509,7 Cal.	734,9 Cal.
Monophenylsuccinamid . .	1244,6 „	

Monophenylsuccinamid . .	1244,6 Cal.	726,7 Cal.
Succinanilid	1971,3 „	
Phtalamid	921,7 Cal.	729,4 Cal.
Phenylphtalamid	1651,1 „	
Phenylphtalamid	1651,1 Cal.	732,1 Cal.
Diphenylphtalamid . . .	2383,2 „	

Bei den Imiden beträgt die Differenz:

Succinimid	438,1 Cal.	730,4 Cal.
Phenylsuccinimid	1168,5 „	
Phtalimid	850,2 Cal.	728,9 Cal.
Phenylphtalimid	1579,1 „	

Bei den Ammonium- und den Anilinsalzen findet sich folgende Differenz:

Ammoniumoxalat	193,8 Cal.	2 . 734,2 Cal.
Anilinoxalat	1662,3 „	
Ammoniumformiat	129,5 Cal.	734,8 Cal.
Anilinformiat	864,3 „	

Aus vorstehender Zahlenreihe ergiebt sich zunächst, dass keine regelmässig auftretende Verschiedenheit zu bemerken ist, gleichviel ob ein oder zwei Wasserstoffatome in im Uebrigen gleichen Verbindungen durch Phenyl vertreten werden. Einzeln scheint eine Verschiedenheit in dieser Beziehung obzuwalten, derart, dass das erste Wasserstoffatom von dem zweiten durch einen höheren oder geringeren Vertretungswerth sich unterscheidet, um im nächsten Falle aber die vorkommende Differenz in umgekehrtem Sinne erscheinen zu lassen. Ebenso kommen keine ausgesprochenen Verschiedenheiten in der Reihe der zweibasischen gegenüber den einbasischen Säuren vor. Bei den Amiden und den Aniliden der einbasischen Säuren lag die Differenz zwischen den Werthen 728,1 Cal. und 732,0 Cal., hier bewegen sich die Zahlen zwischen den Werthen 726,7 Cal. und 734,9 Cal., letzterer Werth kommt jedoch in 25 Fällen nur dreimal vor.

Es erscheint demnach statthaft, aus sämmtlichen Zahlen, sowohl der einbasischen Säuren der Amide und Anilide, wie

der hier untersuchten Verbindungen ein allgemeines Mittel abzuleiten, welches die Zahl

730,1 Cal.

als Vertretungswerth von einem Atom Wasserstoff, bei der Bindung an Stickstoff, durch eine Phenylgruppe ergiebt.

Bildung der Imide aus Aminsäuren und Anilsäuren.

Die Imide kann man als aus den Amin- und den Anilsäuren hervorgehend betrachten, wobei eine Abspaltung der Elemente von 1 Mol. Wasser erfolgt. Hiernach ist zu erwarten, dass der Process der Umwandlung unter Aufspeicherung von Energie, also endotherm verlaufe. Wieweit dies zutrifft, ergiebt sich aus folgenden Gleichungen:

Bildung des Phtalimids aus Phtalaminsäure.

$$\underset{850,7}{C_8H_7NO_3} = \underset{850,2}{C_8H_5NO_2} + H_2O \ldots + 0{,}5 \text{ Cal.}$$

Bildung des Phenylsuccinimids aus Succinanilsäure.

$$\underset{1166,5}{C_{10}H_{11}NO_3} = \underset{1168,5}{C_{10}H_9NO_2} + H_2O \ldots - 2{,}0 \text{ Cal.}$$

Bildung des Phenylphtalimids aus Phtalanilsäure.

$$\underset{1577,9}{C_{14}H_{11}NO_3} = \underset{1579,1}{C_{14}H_9NO_2} + H_2O \ldots - 1{,}2 \text{ Cal.}$$

Die gleiche Ausnahme von der allgemeinen Regel, welche sich bei der Bildung des Phtalamids (S. 278) zeigt, findet sich daher hier auch wieder, während die Bildung der beiden anderen Imide, wie zu erwarten war, endotherm verläuft.

Bildung der neutralen Ammonium- und Anilinsalze.

Vom chemischen Standpunkte ist die Bildung der hier in Frage stehenden Salze ein rein additiver Process, in welchem sich je 2 Mol. Ammoniak, resp. Anilin an 1 Mol. der zweibasischen Säuren anlagern und so zur Entstehung der betreffenden Salze Veranlassung geben. Wenn der thermochemische Process auf gleiche Weise verliefe, so müsste man zu einem gleichen Werthe für das in die Salze eintretende Ammoniak, resp. Anilin kommen, wenn man den Wärmewerth der betreffenden Säure von dem des Salzes in Abzug bringt, wie es von

uns bei der Berechnung des im Ammoniumformiat[1]) enthaltenen Ammoniaks geschehen ist.

Auf gleiche Weise berechnet ergiebt sich hier der Werth des Ammoniaks im:

Oxalat zu	66,8 Cal.
Malonat	71,15 „
Succinat	78,0 „
Phtalat	75,7 „

der des Anilins im

Oxalat	801,05 Cal.

Die Bildungswärme der Ammoniumsalze beruht aber nicht auf einem additiven Processe, sondern es ist dabei dem Verlust an chemischer Energie Rechnung zu tragen, und dieser ergiebt sich, indem von der Summe der Wärmewerthe der Säuren und des Ammoniaks der Wärmewerth des entstehenden Salzes in Abzug gebracht wird.

Aus Zweckmässigkeitsgründen, um einen Vergleich mit dem flüssigen Anilin zu ermöglichen, empfiehlt es sich dabei den Wärmewerth, wie auch im Vorstehenden immer geschehen ist, des flüssigen Ammoniaks der Rechnung zu Grunde zu legen; dieser ist 85,2 Cal.

Der Betrag an chemischer Energie, welcher bei der Salzbildung frei wird, ergiebt sich demnach für die einzelnen Salze folgendermassen:

Ammoniumoxalat	2 . 18,4 Cal.
Ammoniummalonat	2 . 14,05 „
Ammoniumsuccinat	2 . 12,2 „
Ammoniumphtalat	2 . 9,5 Cal.
Ammoniumformiat	14,7 „
Anilinformiat	5,4 „
Anilinoxalat	2 . 9,65 „

Die vorstehenden Zahlen drücken also die im positiven Sinne verlaufende Wärmetönung aus, welche sich ergiebt, wenn flüssiges Ammoniak, resp. Anilin mit festen Säuren sich zu festen neutralen Ammonium-, resp. Anilinsalzen verbindet.

---

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 32; dies. Journ. [2] 52, 68.

Esterbildung.

Die Ester entstehen aus den Säuren und Alkoholen unter Abspaltung von Wasser, und zwar verläuft der dabei stattfindende Process in sehr vielen Fällen endotherm, d. h. unter Aufnahme von Energie, wofür in unserer Abhndl. XX[1]) zahlreiche Beispiele erbracht worden sind.

Bei den uns hier beschäftigenden Estern ergeben sich ganz gleiche Verhältnisse.

Bildung des festen Oxaminsäuremethylesters, Oxamethylan.

$$\underset{132,0}{C_3H_3NO_3} + \underset{170,6}{CH_4O} = \underset{304,7}{C_4H_5NO_3} + H_2O \quad . \; . \; . \quad -2{,}1 \text{ Cal.}$$

Bildung des festen Oxaminsäureäthylesters, Oxamäthan.

$$\underset{132,0}{C_3H_3NO_3} + \underset{325,7}{C_2H_6O} = \underset{457,7}{C_5H_7NO_3} + H_2O \quad . \; . \; . \quad \pm 0{,}0 \text{ Cal.}$$

Bildung des festen Phenyloxaminsäureäthylesters, Oxanilsäureäthylester.

$$\underset{863,1}{C_8H_7NO_3} + \underset{325,7}{C_2H_6O} = \underset{1191,2}{C_{10}H_{11}NO_3} + H_2O \quad . \; . \quad -2{,}4 \text{ Cal.}$$

Nimmt man hiernach den mittleren Werth für die Esterbildung zu $-1{,}5$ Cal., so lässt sich der Werth der im freien Zustande nicht bekannten Phenylcarbaminsäure oder Carbanilsäure aus den Wärmetönungen des Phenylcarbaminsäureäthylesters, oder des Phenylurethans, berechnen. Der Wärmewerth dieses Esters ist 1128,3 Cal., es ergiebt sich demnach der Werth der freien Phenylcarbaminsäure zu:

$$1128{,}3 - 325{,}7 - 1{,}5 = 801{,}1 \text{ Cal.}$$

Hieraus lässt sich wieder der Werth der, ebenfalls nicht im freien Zustande bekannten Carbaminsäure, oder der Amidoameisensäure, durch Rechnung ableiten, wenn der Werth des an Stickstoff gebundenen Phenyls in Abzug gebracht wird. Dieser Werth ist nach S. 281 730,1 Cal. Darnach ist der Wärmewerth der Carbaminsäure:

$$801{,}1 - 730{,}1 = 71{,}0 \text{ Cal.}$$

Zu einem fast ganz gleichen Werthe für die Carbaminsäure kommt man, wenn der Wärmewerth des Carbaminsäure-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 354.

äthylesters als Ausgangspunkt der Berechnung gewählt wird. Der Wärmewerth des Carbaminsäureäthylesters oder des Urethans ist 397,5 Cal. Setzen wir diesen in die Rechnung ein, so erhalten wir den Werth für die Carbaminsäure, oder das erste Amid der Kohlensäure:

$$397{,}5 - 325{,}7 - 1{,}5 = 70{,}3 \text{ Cal.}$$

Würde man nun andererseits die beiden Amide der Kohlensäure untereinander vergleichen, also das Monamid oder die Carbaminsäure und das Diamid oder den Harnstoff, so würden sich folgende Werthe ergeben:

Harnstoff	152,5	82,2 Cal.
Carbaminsäure	70,3	

Bei der Bildung der Amide aus den Aminsäuren hatten wir oben als höchsten Werth eine Zunahme des Wärmewerthes von 78,1 Cal. beim Uebergange der Succinanilsäure in Phenylsuccinamid beobachtet, also eine Zahl, die der hier beobachteten nicht gleich kommt. Diese Differenz erklärt sich aber wahrscheinlich dadurch, dass das Carbamid, der Harnstoff, bei seiner Bildung wieder eine gewisse Menge chemischer Energie aufnimmt. Während alle sonstigen Amide durch Indifferenz gegen Säuren sich auszeichnen, verbindet sich der Harnstoff mit einigen Säuren zu recht festen Verbindungen, verhält sich daher wie eine Base.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XVI. W. Bretschneider: Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine.

In Anknüpfung an eine Arbeit von Raschig[1]), bei welcher derselbe durch Einwirkung wässriger schwefliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin zur Amidosulfonsäure gelangt war, hatte Schmidt[2]) auch das Verhalten schwefliger Säure zu Derivaten des Hydroxylamins zum Gegenstand genauer Untersuchungen gemacht. Schmidt, der diese Einwirkung sowohl auf mono- wie disubstituirte Hydroxylamine von der Constitution RNHOH und R_2NOH vornahm, war dabei auf Körper gestossen, denen die Untersuchung den Charakter von Sulfaminsäuren zuwies, also Körper, bei denen die Säuregruppe direct an den Stickstoff gebunden ist.

Als es im Frühjahr 1894 gelungen war, das bis dahin nur theoretisch vermuthete Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol[3]) zu gewinnen, wurde meine Aufmerksamkeit durch Herrn Prof. E. von Meyer, der auch Schmidt zu vorgenannter Arbeit veranlasst hatte, auf dieses Gebiet gerichtet. Da es sich wohl annehmen liess, dass auf Grund derselben Methode sich auch die Nitroderivate der Benzolhomologen und des Naphtalins, vielleicht selbst des Anisols und der übrigen Phenoläther der Hydroxylaminbildung zugänglich zeigen würden, stand mir ein ausgedehntes Gebiet zur Verfügung. Wenn sich auch meine Hoffnungen in dieser Hinsicht als trügerisch erwiesen und mir mithin der Einblick in einen grossen Theil jenes Gebietes versagt blieb, so glaube ich andererseits Erfolge verzeichnen zu können, insofern, als es mir glückte, in der Einwirkung schwefliger Säure auf die Hydroxylamine, welche herzustellen es mir gelang, eine gewisse Regel-

[1]) Ann. Chem. 242, 209.
[2]) Dies. Journ. [2] 44, 513.
[3]) Wohl u. Bamberger, Ber. 27, 1432 u. 1347.

mässigkeit festzulegen und auf beständige, wenn auch schon bekannte Körper zu stossen.

Einwirkung schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin.[1])

Das β-Phenylhydroxylamin, auf das ich schweflige Säure zuerst einwirken liess, stellte ich nach der Wohl'schen Methode mittelst Zinkstaub in neutraler, alkoholisch-wässriger Lösung des Nitrobenzols unter Zusatz von wenig $CaCl_2$ dar.

Durch Einleiten von trockner Kohlensäure während der Reaction glaubte ich entschieden einen günstigen Einfluss auf die Ausbeute zu beobachten.

25 Grm. von diesem reinen Hydroxylamin wurden in 60procent. Alkohol gelöst und in einem Kolben der Einwirkung schwefliger Säure unterworfen. Nach längerem Einwirken, das sich durch Temperaturerhöhung zu erkennen gab, zeigte sich erst eine Trübung, worauf sich bald ein weisslicher Körper ausschied. Das Einleiten schwefliger Säure wurde fortgesetzt, bis Sättigung und Ende der Reaction erreicht war. Dies gab sich dadurch zu erkennen, dass die überstehende Mutterlauge eine dunkelgrüne bis dunkelrothe Färbung annahm. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis er blendend weiss geworden war. Es blieb so auf dem Filter eine krystallinische Masse, die bei längerem Liegen an der Luft röthliche Färbung annahm. Da sich dieser Körper in Wasser schwer löslich zeigte, wurde er aus diesem nach längerem Kochen mit Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate wohlgebildete Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben zeigten Säurecharakter, lösten sich glatt in Alkalien, besassen Schwefelgehalt, gaben jedoch mit Chlorbaryum keine Trübung. Sie wurden behufs der Analyse nochmals umkrystallisirt, zerrieben, darauf im Trockenschrank und zuletzt im Exsiccator getrocknet.

Die Analysen wiesen auf einen Körper der empirischen Formel $C_6H_7NSO_3$.

---

[1]) Hr. Prof. Dr. E. Bamberger, der die gleiche Reaction untersucht hat, hat soeben in den Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 654 seine Beobachtungen mitgetheilt. E. v. M.

0,168 Grm. Substanz gaben 0,223 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$:	Gefunden:
S	18,5	18,25 %.

0,1463 Grm. Substanz gaben 10,3 Ccm N bei 7° und 750 Mm.

1. 0,136 Grm. Substanz gaben 0,2075 Grm. CO_2 u. 0,054 Grm. H_2O.
2. 0,1475 Grm. Substanz gaben 0,225 Grm. CO_2 u. 0,064 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
N	8,1	—	8,4 %
C	41,6	41,5	41,6 „
H	4,04	4,5	4,8 „.

Demnach kann der gefundene Körper nur eine Anilinsulfonsäure sein. Andere Körper, die sich gebildet haben könnten, und die sich auch der empirischen Formel anpassen würden, sind unbeständig. So kann die von Traube[1]) beschriebene Phenylsulfaminsäure nicht vorliegen, weil sie sehr unbeständig ist und mit Säuren und Alkalien sich in Anilin und Schwefelsäure spaltet.

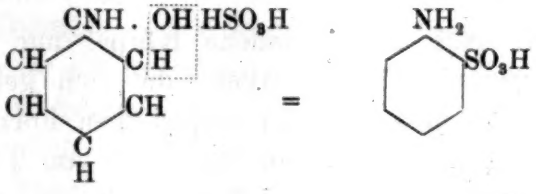
Da diese Säure jedoch sich durch Einwirkung trockner schwefliger Säure auf ätherische Phenylhydroxylaminlösung bilden soll, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dieselbe durch wässrige schweflige Säure ebenfalls entstehen konnte, um sich dann in gedachtem Sinn zur beständigen Anilinsulfonsäure umzulegen.

Zur Ergründung dieser Eventualität wurde eine trockne, ätherische SO_2-Lösung allmählich mit einer ebenfalls trocknen Phenylhydroxylaminlösung in Aether versetzt. Es bildete sich anfangs ein weisser Niederschlag, der bei weiterem Zusetzen ölförmig wurde, an den Gefässwandungen haften blieb und eine gelbe bis braune Färbung annahm. Nachdem diese Aenderung eingetreten war, wurde 94proc. Alkohol dem Reactionsgemenge zugesetzt und damit geschüttelt, worauf man bemerken konnte, dass der ölförmige Körper langsam, aber zusehends in einen anderen Zustand übergeführt wurde. Es hinterblieb nach einiger Zeit ein weisser Körper, der sich als schwefelsaures Anilin erwies. Somit war bewiesen, dass Phenylsulfaminsäure unter den vorliegenden, also bei der Bildung der Anilinsulfonsäure vorhandenen Bedingungen sich nicht zu eben jener Säure umlagern lässt.

[1]) Ber. 23, 1653.

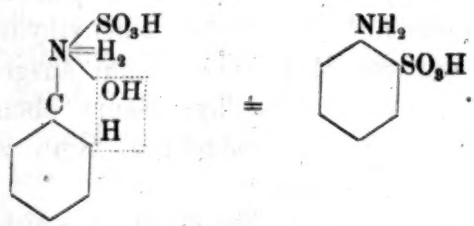
Da die schweflige Säure nun unbedingt mit der Stickstoffgruppe in Reaction getreten sein muss, so musste sich demnach intermediär ein Körper gebildet haben, der unter anderen Gesichtspunkten, und zwar unter Wasserabgabe, sich umgelagert hat. Solcher Gesichtspunkte giebt es nun zwei, die grosse Wahrscheinlichkeit für sich haben.

1. Entweder hat sich das saure Hydroxylaminsalz gebildet, wobei nach folgendem Schema die Umlagerung erfolgt ist:



Oder

2. die schweflige Säure hat sich an den Stickstoff gelagert, wobei der Stickstoff vorübergehend fünfwerthig wurde:



Dass nun wirklich sich die o-Anilinsulfonsäure gebildet hat, wie gleich bewiesen werden wird, lässt diese Annahme nur an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Zur Charakterisirung der Säure wurde das Ammonsalz dargestellt. Die fein zerriebene Säure löste sich in alkoholischem Ammoniak vollständig. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieben schöne, ausgebildete Krystalle, die der Analyse unterworfen wurden.

0,155 Grm. Substanz gaben 20,1 Ccm. N bei 10° u. 738 Mm.
0,1625 Grm. Substanz gaben 0,212 Grm. CO_2 u. 0,055 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_4{}^{NH_2}_{SO_3}HNH_3$:	Gefunden:
N	14,72	15,05 %
C	35,3	35,37 „
H	2,9	3,4 „ .

Ferner wurde das Kupfersalz aus dem Ammonsalz gewonnen. Dasselbe stellte eine grüne, krystallinische Substanz dar, von der sowohl eine Kupferbestimmung, als auch eine Kohlenwasserstoffbestimmung vorgenommen wurde.

0,1625 Grm. Substanz gaben 0,212 Grm. CO_2 u. 0,055 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6Cu$:	Gefunden:
C	35,3	35,37 %
H	2,9	3,4 „.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurden 0,247 Grm. des Salzes im Porzellantiegel verbrannt. Die erneute Wägung gab nach der Abkühlung im Exsiccator einen unverbrennlichen Rückstand von 0,049 Grm. CuO. Berechnet auf Cu ergiebt dies 15,59%, während 15,54% verlangt werden.

Hierauf wurde eine Löslichkeitsbestimmung vorgenommen. Dieselbe ergab, dass 100 Ccm. Wasser bei 8° 1,3 Grm. lufttrockne Säure enthielten.

Die Identität der vorliegenden Säure mit Metanilsäure war wohl überhaupt ausgeschlossen, da diese in Nadeln, jene aber in compakten Krystallen krystallisirt. Die Verschiedenheit der Krystallform, die bedeutend grössere Löslichkeit der Diazosäure, sowie die Abweichungen der aus derselben hergestellten Farbstoffe gegen die der Diazosulfanilsäure sprachen auch gegen die Sulfanilsäure; desgleichen die Angaben von Bahlmann[1]) über die Trennung der 3 Isomeren. Nach demselben ist eine Trennung der 3 Isomeren am besten dadurch herbeizuführen, dass man das Gemenge derselben längere Zeit auf 100° erhitzt, wobei die Krystalle der Sulfanilsäure ihr Krystallwasser abgeben und zerfallen, dagegen die compacten der Orthoanilinsulfonsäure intact bleiben. Die Krystalle der vorliegenden Säure gaben selbst bei 170° noch kein Krystallwasser ab, noch zerfielen sie.

Wenn auch hieraus schon mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass die gefundene Säure mit der Orthoamidobenzolsulfonsäure identisch ist, so sollte doch noch ein Constitutionsbeweis erbracht werden. So versuchte ich vergeblich, die Säuregruppe durch trockne Destillation mit 2 Mol. KCN abzuspalten und durch Cyan zu ersetzen, um zu einer Amidobenzoësäure zu

[1]) Ann. Chem. 186, 308.

gelangen. Hierauf wollte ich die Amidogruppe durch Cyan ersetzen (nach dem von Sandmeyer angegebenen Verfahren), wobei es mir jedoch nicht gelingen wollte, dem Reactionsgemenge einen einheitlichen, reinen Körper zu entziehen. So verblieb nichts, als nach einem von Bahlmann[1]) angegebenen Verfahren die Amidobenzoësulfonsäure in die Chlorbenzoësulfonsäure überzuführen und aus dieser das Chlorid und das Amid darzustellen. 10 Grm. der Säure wurden diazotirt und die Lösung derselben bei 0° mit trockner Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Diese Lösung wurde am Rückflusskühler unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 300 Mm. mehrere Stunden lang gekocht, hierauf auf dem Wasserbade bis zur syrupförmigen Dicke eingedampft und mit Barytwasser versetzt. Das Barytsalz der Chlorbenzolsulfonsäure blieb ungelöst, während alle organischen Salze in Lösung gingen. Das Barytsalz wurde abgesaugt und mittelst Pottasche in das Kalisalz übergeführt und dieses durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt. Aus dem Reactionsgemenge mit Aether aufgenommen, stellte es nach dem Abdestilliren des Aethers eine dicke, ölige Flüssigkeit vor, die mit kohlensaurem Ammon auf dem Wasserbade verrieben wurde. Nach dem Verschwinden des Chloridgeruches wurde mit Wasser das überschüssige Ammoniumcarbonat entfernt und das Amid umkrystallisirt. Dasselbe zeigte den Schmelzp. 188°, denjenigen des 1-Chlorbenzol-2-sulfonsäureamids. Demnach war die aus Phenylhydroxylamin durch schweflige Säure gewonnene Anilinsulfonsäure das o-Derivat.

Vor dem Uebergang zum p-Tolylhydroxylamin sei hier erst verschiedener Versuche gedacht, die vorgenommen wurden, um die günstigsten Bedingungen für die Ausbeute an Sulfonsäure festzustellen. Bisher war als Nebenprodukt immer in ziemlich ansehnlicher Menge ein Körper aufgetreten, der sich durch Alkalien in Anilin und Schwefelsäure zerlegen liess. Es war neben der säurebildenden Reaction also noch ein anderer Process eingetreten, wahrscheinlich eine directe Reduction des Phenylhydroxylamins zu Anilin, wobei die schweflige Säure sich zu Schwefelsäure oxydirt und mit dem Anilin saures

[1]) Ann. Chem. 186, 325.

schwefelsaures Anilin gebildet hatte. — Nach dem oben beschriebenen Versuche wäre es jedoch sehr wahrscheinlich, dass dieses Anilinsalz sich aus mitentstehender Phenylsulfaminsäure unter Wasseraufnahme umgelagert hat. — Da dieser Körper sich je nach den Umständen in grösserem oder geringerem Procentsatze gebildet hatte, so schien es, als ob sich durch gewisse Maassnahmen diese Nebenreaction auf das geringste Maass herabdrücken lassen oder auch begünstigt werden könne. Und in der That zeigte es sich, dass unter gewissen Bedingungen beides erreicht werden kann. Die Säurebildung tritt vollkommen ein, wenn das Reactionsgemisch möglichst auf einer ungefähren Temperatur von 10° gehalten wird. Lässt man hingegen dasselbe, so wie es die Reaction mit sich bringt, eine bedeutend höhere Temperatur erreichen, so bildet sich fast ausschliesslich saures schwefelsaures Anilin.

Die Gegenwart von Wasser spielt, wie schon vorbemerkt, die Hauptrolle. In irgend einer Weise scheint auch das Tageslicht oder noch mehr directes Sonnenlicht die Reaction zu beeinflussen. — Später verzichtete ich der Einfachheit halber und um durch die Isolation des Hydroxylamins nicht zu viel von diesem Körper verloren gehen zu lassen, auf diese letztere ganz und liess die schweflige Säure direct auf die vom Zinkstaub befreite Lösung des Hydroxylamins einwirken. Auf diese Weise konnte ich bequem in wenigen Stunden grosse Mengen der Säure gewinnen.

Einwirkung schwefliger Säure auf p-Tolylhydroxylamin.

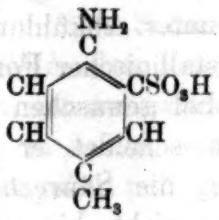
Das p-Tolylhydroxylamin wurde unter den bereits angegebenen Bedingungen für Phenylhydroxylamine bereitet. Die Ausbeute war zufriedenstellend. Dasselbe wurde in 60procent. alkoholischer Lösung, unter Abkühlung mit schwefliger Säure, behandelt. Der in krystallinischer Form sich niederschlagende Körper wird mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Aus diesem scheidet er sich beim Erkalten in schönen Nädelchen ab, die Säurecharakter besitzen. Einen Schmelzpunkt haben sie nicht, hingegen beginnen sie sich bei 270° zu bräunen.

Dieser Körper verliert im Trockenschrank sowohl wie im Exsiccator $^1/_2$ Mol. Wasser, das er nach kürzester Zeit beim Liegen an freier Luft wieder anzieht. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes wurde die Analyse desselben vorgenommen, nachdem er diese Feuchtigkeit aufgenommen hatte. Wie vorauszusehen war, wiesen die Analysen auf eine Amidotoluolsulfonsäure, und zwar:

0,1526 Grm. gaben 10,1 Ccm. N bei 17,5° u. 75 Mm.
1. 0,168 Grm. gaben 0,264 Grm. CO_2 u. 0,0873 Grm. H_2O.
2. 0,1145 Grm. gaben 0,181 Grm. CO_2 u. 0,0603 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\SO_3H\end{matrix} + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:	
			1.	2.
N	7,18	7,65 %	
C	42,83	42,84	42,95 %
H	5,1	5,78	5,81 „.

Zur Ermittelung der Stellung, die in der vorliegenden Säure die Sulfogruppe einnimmt, wurden nach dem von Neville und Winther[1]) angegebenen Verfahren die beiden theoretisch denkbaren Toluidinsulfonsäuren hergestellt. Die nadelförmige Toluidinsulfonsäure wurde isolirt. Sie zeigte zunächst die Eigenschaft, dass sie im Exsiccator $^1/_2$ Mol. Wasser abgab, sodann auch die von Sannorosky[2]) beschriebene rothe Färbung der wässrigen Säurelösung mit PbO_2 und war in Alkohol löslich. Genau dieselben Eigenschaften besitzt die vorliegende Säure. Da die andere der beiden denkbaren Säuren obenein in ganz anderen Krystallformen krystallisirt und in Alkohol unlöslich ist, so war wohl ausgeschlossen, dass in der aus p-Tolylhydroxylamin gewonnenen Säure eine andere als p-Toluidinmetasulfosäure zu erblicken sei. Demnach:



[1]) Ber. 13, 1947. [2]) Das. 21, 1804.

In dieser nimmt die Säuregruppe wiederum eine dem Stickstoff benachbarte Stellung ein.

Aus eben dieser Säure wurde noch das Ammonsalz dargestellt und zwar mit alkoholischem Ammoniak, in dem sie sich jedoch erst nach Zusatz von etwas Wasser löste. Das Salz krystallisirt in langen Blättchen. Bei der Stickstoffbestimmung desselben ergaben:

0,191 Grm. 23,8 Ccm. N bei 23° u. 755 Mm.

	Berechnet für $C_7H_{12}NSO_3$:	Gefunden:
N	13,72	13,92 %.

Einwirkung schwefliger Säure auf o-Tolylhydroxylamin.

Der Bereitung des o-Tolylhydroxylamins aus o-Nitrotoluol stellten sich zunächst insofern Schwierigkeiten entgegen, als es mir nicht gelang, nach der bisher angewandten Methode isolirbare Mengen des Hydroxylamins zu gewinnen. Es schieden sich vielmehr bald nach dem Absaugen des Reactionsgemisches vom Zinkstaub, also beim Erkalten, derbe Krystalle vom Schmelzp. 59°—60° ab, die sich als o-Azoxytoluol erwiesen.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde dem in 60-procent. Alkohol gelösten o-Nitrotoluol etwas Aether zugesetzt, so dass der Siedepunkt des Reactionsgemenges auf 65° herabgedrückt wurde.

Bei dieser Temperaturerniedrigung glückte es, in vollkommener Weise das Hydroxylamin zu erhalten. Dasselbe wurde gar nicht erst isolirt, sondern in der vom Zinkstaub befreiten Lösung mit schwefliger Säure behandelt. Es hatte sich nichts abgeschieden, obgleich sich die Einwirkung durch Erwärmen bemerklich gemacht hatte. Nach längerem Stehen wurden zunächst Aether und Alkohol abdestilllirt, und der wässrige Rückstand mit Ammoniak versetzt. Hierauf wurde das frei gewordene o-Toluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Rückstand wurde mit Thierkohle gekocht und dabei etwas

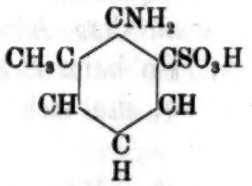
eingedampft, darauf filtrirt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es schieden sich beim Erkalten geringe Mengen einer nadelförmigen Säure ab, die gereinigt und der Analyse unterworfen wurde.

0,125 Grm. gaben 8,6 Ccm. N bei 24° u. 756 Mm.

1. 0,0983 Grm. gaben 0,1615 Grm. CO_2 u. 0,0493 Grm. H_2O.
2. 0,097 Grm. gaben 0,1532 Grm. CO_2 u. 0,0480 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_5NSO_3H$:	Gefunden:	
N	7,43	7,7 %.	
		1.	2.
C	44,92	44,94	44,8 %
H	4,8	5,56	5,46 „.

Die Säure, von der leider der geringen Menge wegen keine grösseren Untersuchungen gemacht werden konnten, zeigte vollkommen die Eigenschaften der von v. Pechmann[1]) untersuchten Orthoamidometatoluolsufosäure, insbesondere die charakteristische Rothfärbung mit Eisenchlorid beim Erwärmen.



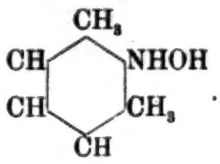
Die Einwirkung der schwefligen Säure war also hier noch weit ungünstiger in Bezug auf Säurebildung, als wie beim p-Tolylhydroxylamin. Hier war der grösste Theil des Hydroxylamins zu o-Toluidin reducirt worden, trotz der Kühlhaltung des Reactionsgemenges.

In der gewonnenen Säure befand sich auch dieses Mal die Säuregruppe in o-Stellung zum Stickstoff, und die Ausbeute hat wahrscheinlich darunter gelitten, dass die andere o-Stellung besetzt war.

---

[1]) Ann. Chem. 173, 215.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Metaxylyl-o-hydroxylamin.



Das o-Nitro-metaxylol widersetzte sich seiner Ueberführung ins entsprechende Hydroxylamin noch hartnäckiger als das o-Nitrotoluol. Hier versagte die bis jetzt angewandte bewährte Methode vollständig, trotz aller Bemühungen und Kunstgriffe.

Als Hauptprodukt bildete sich immer und immer wieder ein gelblicher bis röthlicher Körper vom Schmelp. 72°, dessen Untersuchung auf einen Azoxy-Körper deutete. Deshalb wurde bei der geringen, immerhin aber nachweisbaren Menge von Hydroxylamin eine Isolirung desselben nicht vorgenommen, sondern die schweflige Säure auf das vom Zinkstaub filtrirte Reactionsgemenge einwirken gelassen. Auf diese Einwirkung hin schieden sich wohl geringe Mengen eines weissen, alkoholunlöslichen Körpers ab, der sich jedoch auf Zusatz von Alkalien in Xylidin und Schwefelsäure zerlegte. So schien es, als ob das Metaxylyl-o-hydroxylamin der Säurebildung gar nicht zugänglich sei, eben weil die beiden der Hydroxylamingruppe benachbarten Stellungen besetzt sind.

Da sich bei den schwer beschaffbaren höheren Homologen des Nitrobenzols die Schwierigkeiten bei der Hydroxylaminbereitung voraussichtlich gesteigert haben würden, beschränkte ich mich auf die bisher gemachten Versuche in der Benzolreihe und will die dabei beobachteten Regelmässigkeiten zusammenstellen:

1. Die Hydroxylamine der Benzolreihe reagiren mit schwefliger Säure unter Bildung von Amidosulfonsäuren.

2. Die Säuregruppe dieser Sulfonsäuren nimmt mit Vorliebe eine der dem Stickstoff benachbarten (o-)Stellungen ein.

3. Ist eine dieser Stellungen besetzt, so wird die Säurebildung ungünstig beeinflusst.

4. Sind beide Stellungen besetzt, so scheint überhaupt keine Säurebildung einzutreten.

5. Nicht substituirte Hydroxylamine sind der Säurebildung am zugänglichsten. Je grösser die Zahl der Substituenten, um so mehr wird dieselbe beeinträchtigt.

Einwirkung schwefliger Säure auf Hydroxylamine der Anisole, sowie des Chlor- und Brombenzols.

Nach einem im „Bulletin de la société chimique“ von Lumières frères et A. Seyewetz erschienenen Berichte entstehen aus Nitrophenolen durch Reduction in neutraler Lösung mittelst Zinkstaub direct die Amidophenole.

Die Möglichkeit, nach dem Wohl'schen Verfahren aus im Hydroxyl alkylirten Nitrophenolen Hydroxylamine zu gewinnen, war dadurch nicht ausgeschlossen. Die Ausführung bewies auch, dass diese Körper sich anders verhalten, als ihre Muttersubstanzen, sie schienen vielmehr Aehnlichkeit mit den Homologen des Nitrobenzols zu besitzen, o- sowohl, wie p-Nitroanisol ergaben als Hauptprodukt der Reaction, zumal bei Aetherzusatz, gelblich gefärbte Körper, die schon während des Absaugens, des Gemenges vom Zinkschlamm aus der Lösung sich abschieden, und zwar in derben Krystallen. Ihre Schmelzpunkte lagen bei 105° und 112°. Für beide ergab sich die Zusammensetzung von Azoxykörpern.

Da sich neben diesen Körpern nachweisbar das Hydroxylamin gebildet hatte, wurde dieses in der schon angegebenen Weise mit schwefliger Säure behandelt. Es bildeten sich in beiden Fällen Körper, die sich durch Alkalien in Anisidin und Schwefelsäure spalten liessen.

Ebenso wenig von Erfolg begleitet waren die Darstellungsversuche der Chlor- und Bromphenylhydroxylamine, sowie die Einwirkung der schwefligen Säure auf die geringen Mengen derselben. Es entstanden in beiden Fällen kleine Mengen von Körpern, die sich in Wasser lösten und aus diesem sehr gut krystallisirten, durch Ammoniak aber in Schwefelsäure und ölförmige Körper zerlegt wurden. Eine quantitative Schwefelbestimmung des bromhaltigen Körpers deutete auf saures

schwefelsaures Bromanilin, während die Verbrennungen dafür nicht die Werthe ergaben. Leider liessen die geringen Mengen nochmalige Untersuchung in dieser Richtung nicht zu. Vielleicht bietet sich späterhin Gelegenheit, darauf zurückzukommen, zumal es neuerdings gelungen ist, das reine Hydroxylamin aus Metachlornitrobenzol zu gewinnen.

Einwirkung schwefliger Säure auf unsymmetrisches Methylphenylhydrazin, auf Phtalylhydroxylamin und Benzhydroxamsäure.

Emil Fischer hat bereits vor längerer Zeit die Einwirkung schwefliger Säure auf Phenylhydrazin versucht und ist dabei, je nach Wahl des Lösungsmittels, auf verschiedene Körper gestossen. Amidosulfonsäuren oder Sulfaminsäuren hatten sich jedoch nicht gebildet, obgleich eine derartige Einwirkung durch Abspaltung von Ammoniak nach folgender Gleichung wohl denkbar wäre:

$$C_6H_5NCH_3NH_2 + HSO_3OH = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix} + NH_3.$$

Diese Bildung hätte vielleicht sich in ähnlicher Weise, wie wir sie beim Phenylhydroxylamin kennen gelernt haben, vollzogen.

Ich versuchte, indem ich das unsymmetrische Methylphenylhydrazin anwandte, die Einwirkung schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure, die die Ammoniakabspaltung erleichtern sollte.

Dieses Gemenge wurde im eingeschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Nach dem Oeffnen zeigte es sich, dass die Salzsäure zwar Ammoniak abgespalten hatte, eine Säurebildung jedoch nicht eingetreten war. Zum zweiten Einschlusse wurde keine Salzsäure hinzugefügt. Es bildete sich schwefelsaures Ammon und Monomethylanilin. Letzteres, am Geruche kenntlich, wurde durch die Acetylverbindung charakterisirt. Die Reaction mag demnach folgenden Verlauf genommen haben:

$$C_6H_5N(CH_3)NH_2 + H_2SO_3 + H.OH = C_6H_5NHCH_3 + NH_2OH, H_2SO_3,$$

wobei das saure schwefligsaure Hydroxylamin theilweise oder ganz sich in saures schwefelsaures Ammon umgelagert hatte.

Durch diesen Misserfolg ist die Möglichkeit aber keineswegs ausgeschlossen, dass auf diesem Wege etwas zu erreichen sei; vielleicht gelingt es doch noch, durch gewisse Modificationen im Verfahren zu den gewünschten Körpern zu gelangen.

Die umständliche, kostspielige und doch nicht ergebnissreiche Methode der Darstellung von Phtalylhydroxylamin aus Phtalylchlorid und salzsaurem Hydroxylamin liess mich den Versuch machen, die Bereitung desselben aus Phtalimid und salzsaurem Hydroxylamin zu bewerkstelligen.

Die Art der Einwirkung, wie ich sie mir dachte, versinnbildlicht folgende Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + NH_2OH = C_6H_4(CO)_2NOH + NH_3.$$

1 Mol. Phtalimid wurde in absolutem Alkohol gelöst und 1 Mol. krystallisirtes, fein zerriebenes, salzsaures Hydroxylamin zugefügt. Die Reaction wurde durch gelindes Erwärmen und etwas alkoholisches Ammoniak in Gang gebracht; dasselbe macht Hydroxylamin frei und regenerirt sich wieder, wie aus obiger Gleichung ersichtlich. Die charakteristische Rothfärbung des phtalylhydroxamsauren Ammons tritt sofort auf. Da dies ein Beweis ist, dass Ammoniak leicht durch Phtalylhydroxylamin gebunden wird, thut man gut, immer etwas alkoholisches Ammoniak nachzugiessen oder gleich etwas trocknes Ammoniak einzuleiten. Mit Erwärmen fährt man fort, bis alles feste salzsaure Hydroxylamin verschwunden ist. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von phtalylhydroxamsaurem Ammon und Salmiak. Das auf diese Weise bereitete Phtalyhydroxylamin enthält allerdings noch Spuren von Phtalimid und auch vielleicht Phtalsäure, von denen es jedoch befreit werden kann.

Auf dieses Phtalylhydroxylamin liess ich Natriumbisulfit einwirken. Sofort trat die bekannte Rothfärbung ein; es hatte sich das Natronsalz der Hydroxamsäure gebildet. Dieses wurde mit der nun frei gewordenen Säure im Druckkolben

auf 100° erhitzt; die erwartete Säurebildung trat jedoch nicht ein, vielmehr hatte sich Phtalsäure und schwefelsaures Ammon gebildet nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!N-OH + H_2SO_3 + 2H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_2OH, H_2SO_3,$$

wobei sich letzteres wahrscheinlich in der Wärme in saures schwefelsaures Ammon umgelagert hatte.

Die Einwirkung schwefliger Säure auf Benzhydroxamsäure, die aus Benzoylchlorid und salzsaurem Hydroxylamin bereitet wurde, verlief in ähnlicher Weise resultatlos, indem sich statt der erwarteten Sulfonsäure Benzoësäure gebildet hatte. Dieselbe wurde an ihrem charakteristischen Geruch und durch ihren Schmelzpunkt erkannt.

Einwirkung schwefliger Säure auf α-Naphtylhydroxylamin.

Die grosse Aehnlichkeit und Verwandtschaft des Naphtalins mit dem Benzol liess es wohl möglich erscheinen, dass das α-Nitroderivat desselben sich ohne besondere Schwierigkeiten in das dazu gehörige Hydroxylamin überführen lassen würde. Dies ist mittelst der Zinkstaubmethode nur sehr unvollkommen gelungen: der grösste Theil des Nitronaphtalins war zu Naphtylamin reducirt worden, wie einerseits der Geruch, andrerseits die eintretende Dunkelfärbung erkennen liessen. Durch Herabdrücken der Temperatur des Reactionsgemisches mittelst Aether, sowie durch Zusatz von etwas Sublimat gelang die Ueberführung schon vollkommener. Da die Isolirung des Hydroxylamins bedeutende Schwierigkeiten gemacht haben und ausserdem mit Verlusten verbunden gewesen sein würde, so behandelte ich wiederum direct die vom Zinkschlamm befreite Lösung unter Abkühlung mit schwefliger Säure. Es resultirte ein weisser Körper, der die Eigenschaften einer beständigen Säure besass. Er war in Alkalien leicht,

beinahe ohne Trübung, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas leichter löslich. Ich löste ihn in Ammoniak, versetzte mit viel Wasser und Thierkohle und dampfte die Lösung ein, bis kein überschüssiges Ammoniak mehr vorhanden war. Dann filtrirte ich und versetzte das Filtrat mit Salzsäure. Sofort, noch in der Wärme, durchzog sich die Lösung mit kurzen, weissen Nädelchen. In der Kälte vermehrten sich dieselben nur noch wenig. Nach dem Absaugen von der überstehenden Mutterlauge wurde der Körper, der keinen Schmelzpunkt besass, zur Analyse vorbereitet. Die Ergebnisse derselben deuteten auf eine Naphtylaminsulfonsäure.

0,152 Grm. gaben 8,3 Cem. N bei 13° u. 761 Mm.
0,1505 Grm. gaben 0,2969 Grm. CO_2 u. 0,05605 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3$:	Gefunden:
N	6,33	6,47 %
C	53,81	53,8 „
H	4,03	4,14 „.

Demnach war die erwartete Säurebildung eingetreten. Die nähere Untersuchung der Säure ergab verschiedene charakteristische Merkmale. Die alkoholische Lösung zeigte eine auffällige, rothblaue Fluorescenz. In alkoholischem Ammoniak war die Säure vollkommen löslich und fluorescirte ebenfalls.

Hauptsächlich handelte es sich nun darum, festzustellen, in welche Stellung die Säuregruppe gewandert war.

Da die angeführte Fluorescenz ein charakteristisches Merkmal der 1,4-Naphtylaminsulfonsäure ist, so schien diese vorzuliegen. Zu ebengedachtem Zwecke sollte eine Umwandlung der Naphtylaminsulfonsäure in das entsprechende Dichlornaphtalin vorgenommen werden. Erdmann hat den dazu geeignetsten Weg angegeben. Zuerst musste die Sulfonsäure in die zugehörige Diazosäure verwandelt werden, um sie dann im Exsiccator vollkommen trocknen zu lassen. Von dieser trocknen Diazosäure wurden 4 Grm. in 10 Grm. PCl_3 gelöst, worauf 2 Mol. PCl_5 zugesetzt wurden. Dieses Gemenge wird in einem kleinen Kölbchen 6 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten, und hierauf der Inhalt desselben mit Wasserdämpfen überdestillirt, wobei das Dichlorid übergeht.

In der Vorlage erstarrte dasselbe. Es wurde auf Thonteller gepresst, in Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. Die dabei zuerst auftretende Trübung verdichtet sich nach kurzem Stehen zu langen, seideglänzenden, feinen Nadeln vom Schmelzp. 67°, also dem des 1,4-Dichlornaphtalins.

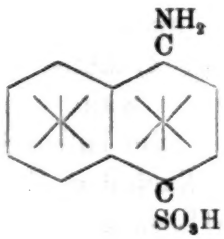
Mit dem Rest des Dichlorids wurde eine Chlorbestimmung vorgenommen.

0,0834 Grm. gaben 0,121 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2$:	Gefunden:
Cl	36,04	36,27 %.

Damit dürfte unzweifelhaft erwiesen sein, dass die vorliegende Säure mit der Naphtion- oder 1,4-Naphtylaminsulfonsäure identisch ist.

Dass die Sulfogruppe hier die 4-Stellung einnimmt, ist erklärlich, wenn man dem Naphtalin zwei Benzolringe mit Diagonalbindung zu Grunde legt:

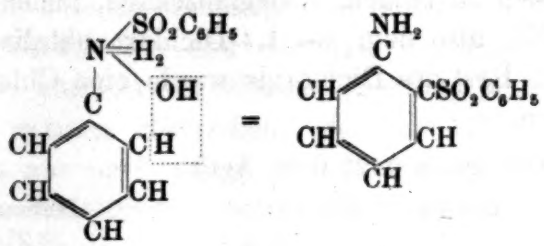


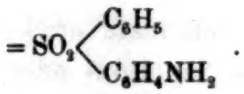
Die Schwerzugänglichkeit des β-Nitronaphtalins hinderte mich leider, mit ihm die gleichen Versuche zu machen, wie mit seinem Isomeren. Es wäre gerade interessant, zu erfahren, welche Wanderung hier die Säuregruppe vornehmen würde.

Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin.

Nachdem so die Einwirkung der schwefligen Säure auf in grösserer Menge gewinnbare Hydroxylamine günstige Resultate ergeben hatte, war es nicht uninteressant, die leicht beschaffbare p-Toluolsulfinsäure, als einen Abkömmling der schwefligen Säure, auf Phenylhydroxylamin wirken zu lassen. Bei analoger Einwirkung hätte das Resultat ein Anilid oder ein Sulfon sein müssen, etwa in folgender Weise:

oder





Die Erwartungen trügten jedoch. Es mögen sich vielleicht diese Körper gebildet haben (die Reaction schien recht vielseitig zu sein), isolirt werden konnten sie nicht. Der Versuch wurde wie folgt vorgenommen: Gleiche Moleküle der Sulfinsäure und des Hydroxylamins wurden in Alkohol gelöst und im Druckkolben (in der Kälte oder auch durch Erwärmen trat keine Reaction ein) eine halbe Stunde lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkler gewordene, alkoholische Lösung in Wasser gegossen. Es entstand sofort eine Trübung, und nach einigen Stunden hatten sich schöne, mit einem gelblichen Oel vermengte Krystalle abgesetzt. In der wässrigen Mutterlauge war ein wasserlöslicher Körper in grösserer Menge zurückgeblieben, der sich als toluolsulfonsaures Anilin erwies. Die ölige, mit Krystallen durchsetzte Masse wurde auf den Thonteller gebracht und dann mehrere Mal mit wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Erhalten wurde dadurch ein schneeweisser, in Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzp. 142°.

Die Analysen wiesen auf einen Körper der empirischen Formel $C_{13}H_{13}SNO_3$.

1. 0,1625 Grm. gaben 8,7 Ccm. N bei 22° u. 750 Mm.
2. 0,1635 Grm. gaben 8,7 Ccm. N bei 23° u. 755 Mm.

1. 0,193 Grm. gaben 0,4203 Grm. CO_2 u. 0,084 Grm. H_2O.
2. 0,1643 Grm. gaben 0,3565 Grm. CO_2 u. 0,0716 Grm. H_2O.

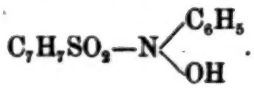
	Berechnet für $C_{13}H_{13}SNO_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	5,4	5,94	5,928 %
C	59,31	59,42	59,18 „
H	4,94	4,82	4,84 „.
S	12,17	12,03 %.	

Charakteristisch ist das Verhalten dieses Körpers gegenüber Alkalien und Alkoholaten, welche Nitrosobenzol daraus abspalten; auch mit kohlensauren Alkalien spaltet er schon in der Kälte dasselbe ab.

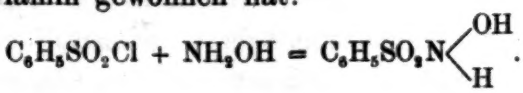
Um letzteres nachzuweisen, wurde 1 Grm. des Körpers mit Natronlauge übergossen und dann mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die smaragdgrün überdestillirende Flüssigkeit erstarrte in der Vorlage zu weissen Krystallen, die den Schmelzpunkt des Nitrosobenzols, 68°, besassen. Der im Destillirkolben verbleibende alkalische Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt.

Es schied sich beim Erkalten ein Körper aus, der den Schmelzpunkt der Toluolsulfinsäure besass. Da der ursprüngliche Körper sich also zerlegen lässt, hat man einen Einblick in seine Constitution gewonnen.

Diese ist wahrscheinlich folgende:



Dies wäre ein Analogon zu der von Piloty[1]) gefundenen Benzsulfhydroxamsäure, die derselbe aus Benzolsulfonchlorid und Hydroxylamin gewonnen hat:



Dieselbe spaltet sich auch analog auf Zusatz von Alkalien in Benzolsulfinsäure und in untersalpetrige Säure.

Um die Constitution des vorliegenden Körpers zu beweisen, wurde derselbe mit Zinkstaub in alkoholisch-wässriger Lösung reducirt. Je nach den Umständen konnten bei dieser Reaction entweder das Anilid der Sulfonsäure oder die Anilinsalze beider Säuren entstehen.

[1]) Ber. 29, (1896).

In der That scheint die Reduction den Körper in einen der drei genannten übergeführt zu haben. Der reducirte Körper spaltete kein Nitrosobenzol mehr ab, wohl aber Anilin.

Eigenthümlich ist, dass dieser Körper, dessen Bildung man, analog der der Benzsulfhydroxamsäure, aus p-Toluolsulfonchlorid hätte erwarten sollen, durch dasselbe bis jetzt noch nicht erhalten worden ist.[1]) Um so charakteristischer ist hier das Verhalten der p-Toluolsulfinsäure, dieselbe hat in diesem Falle oxydirend gewirkt.

Das Resultat der Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine ist, soweit in reichlicherer Menge zu gewinnende in Frage kamen, zweifellos als günstig zu bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die schweflige Säure auf alle Hydroxylamine, besonders natürlich die am wenigsten substituirten, ihren acidificirenden Einfluss geltend machen würde, sobald diese Hydroxylamine nur in hinreichender Menge zur Verfügung ständen, ist sehr gross, so dass mit der Zeit mit besserem Erfolge der Frage wieder näher getreten werden kann.

---

[1]) Ber. 29, 1559 ff.

Condensation von Säureestern und Cyaniden mittelst Natriumäthylats;

von

R. Walther und P. G. Schickler.

Die Condensation von Säureestern mit Verbindungen, die eine Methylengruppe enthalten, unter der Einwirkung von Natriumäthylat ist dann ermöglicht, wenn die Methylenwasserstoffatome durch Nachbarstellung eines acidificirenden Restes für die Reaction günstig beeinflusst werden. Zu diesen Gruppen zählt wesentlich das veresterte Säureradical; dass auch die Cyangruppe einen die Reaction begünstigenden Einfluss ausübt, zeigte zuerst E. Erlenmeyer jun. durch die Ausführung der Synthese vom Phenylcyanbrenztraubensäureester aus Oxalester und Benzylcyanid.[1]) J. Volhard gelang es, durch Verwendung von 1 Mol. Oxalester und 2 Mol. Benzylcyanid und 2 Mol. Natriumäthylat das Dicyanid der Diphenylketipinsäure darzustellen, wodurch die Synthese der Pulvinsäure und Vulpinsäure erreichbar war.[2]) H. Fleischhauer erweiterte diese Versuche der Condensation von Säureestern und Nitrilen insofern, als er Acetonitril und mehrere Homologe desselben der Prüfung unterwarf, wobei sich ergab, dass wohl Acetonitril an der Condensation Theil nimmt, dass aber die höheren Glieder der Reihe, wie Aethylcyanid, Propylcyanid und Isoamylcyanid wegen des positiven Charakters der Alkylradicale versagen.[3]) Die nachstehend beschriebenen Versuche — eine Zusammenfassung des Inhalts zweier Dissertationen[4]) — wurden auf Anregung von Prof. E. von Meyer unternommen und bilden eine Erweiterung dieser Arbeit von H. Fleischhauer, durch welche dessen Versuchsergebnisse eine Bestätigung finden.

---

[1]) E. Erlenmeyer jun., Ber. 22, 1483.

[2]) J. Volhard, Ann. Chem. 282, 1.

[3]) H. Fleischhauer, dies. Journ. [2] 47, 375.

[4]) R. Walther, Dissertation, Leipzig 1894. — P. G. Schickler, Dissertation, Leipzig 1894.

Cyanäthylphenylketon. (Benzoyläthylcyanid.)

$$C_6H_5CO$$
$$|$$
$$CH_3 . CH . CN.$$

Die Einwirkung von Aethylcyanid auf Benzoësäureester mit Hülfe von Natriumäthylat sollte in folgender Weise verlaufen:

$$C_6H_5COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 + C_2H_5CN = C_6H_5C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5CN =$$

$$C_6H_5C . ONa$$
$$\|$$
$$CH_3 . C . CN \quad + 2C_2H_5OH.$$

$$C_6H_5C . O . Na \qquad\qquad C_6H_5CO$$
$$\|$$
$$CH_3C . CN \quad + HCl = \quad CH_3 . CH . CN \quad + NaCl.$$

Zur Ausführung der Synthese wurden 20 Grm. vollkommen wasserfreier Benzoësäureester ($1^1/_4$ Mol.) mit 6,8 Grm. (1 Mol.) getrocknetem, feingepulvertem Natriumäthylat versetzt, und die Mischung auf dem Wasserbade ermärmt, bis ein steifer Kuchen entstanden war. Nach dem Abkühlen wurden 8 Grm. ($1^1/_4$ Mol.) trocknes Cyanäthyl hinzugefügt, mit dem gelatinösen Kuchen durch Umrühren mittelst eines Glasstabes, so gut wie möglich, vermengt. Da keine Wärmeentwicklung auftrat, so wurde das Gemisch ca. 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem vollständigen Erkalten des braun gefärbten Kuchens wurde mit Wasser versetzt und durch anhaltendes Schütteln die Lösung beschleunigt. Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Esters und Cyanids wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Beim Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Säure erfolgte eine ölige Ausscheidung, die sofort mit Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein stark nach Blausäure riechender fester Rückstand.

Das so erhaltene Produkt wurde jedoch, nach mehrmaliger Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn, als zum grössten Theil aus Benzoësäure bestehend erkannt. Die Mutterlaugen rochen stets stark nach Blausäure.

Um günstigere Resultate zu erzielen, wurden die Ansätze unter mancherlei Modificationen wiederholt: so wurde in

ätherischer Verdünnung in der Wärme und unter Abkühlung operirt, das Natriumäthylat zu dem erwärmten Gemisch von Benzoësäureester und Cyanid hinzugebracht, doch blieb das Endergebniss stets das gleiche: es resultirte zum grössten Theil nur Benzoësäure.

Schliesslich wurde eine Mischung von Benzoësäureester mit Aethylcyanid hergestellt, in eine Einschlussröhre gebracht, dann mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt, mit einem Glasstabe schnell verrührt und, nach erfolgtem Verschluss, das Rohr auf 150° während 5 Stunden erhitzt. Nach der Abkühlung war das Rohr erfüllt von einem festen, harten Kuchen. Derselbe wurde in Wasser gelöst, wobei, analog den früheren Versuchen, ein grosser Theil des angewandten Cyanids und Esters zurückblieb.[1]) Dieselben wurden durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Ein Theil der wässrigen Lösung wurde mit Säure zersetzt; das ausgeschiedene Produkt erwies sich jedoch auch hier, nach erfolgtem Umkrystallisiren aus Ligroïn, als zum grössten Theil aus Benzoësäure bestehend. Der Schmelzpunkt derselben war allerdings wenig glatt und lag bei 100°—116°, auch rochen die Mutterlaugen stark nach Blausäure. Die Möglichkeit, dass sich das erwartete Keton, wenn auch nur als Nebenprodukt, gebildet haben konnte, war deshalb anzunehmen. Die eine Hälfte der noch unzersetzten, wässrigen Lösung wurde mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, der andere Theil mit einer solchen von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. In beiden Fällen erfolgte eine ölige Ausscheidung, wenn auch nur in sehr geringer Menge. Das Hydroxylaminderivat roch merkwürdiger Weise stark nach Benzonitril und wurde nicht fest; wegen der geringen Menge unterblieb die Weiterverarbeitung. Das ölige Umsetzungsprodukt des zweiten Ansatzes wurde nach drei Monate langem Stehen fest. Die harte Masse wurde in kochendem Benzol gelöst; nach eintägigem Stehen der erkalteten Lösung schieden sich kleine, harte Tafeln aus von etwas

[1]) Bemerkenswerth ist, dass bei diesem Ansatze keine Spur Kyanäthin gebildet worden war, dessen Entstehung durch Wechselwirkung von Cyanäthyl und Natriumäthylat bei 150° wahrscheinlich war, aber gewiss durch die Anwesenheit des Benzoësäureesters verhindert wurde. (E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 38, 584.)

brauner Färbung. Dieselben hatten den wenig glatten Schmelzpunkt 100°—104°.

0,1400 Grm. Substanz gaben bei 13° u. 762 Mm. Druck 19,8 Ccm. N = 16,76 % N.

	Berechnet für $\begin{matrix} C_6H_5 . C . N_2H . C_6H_5 \\ \vert \\ CH_3 . CH . CN \end{matrix}$:	Gefunden:
N	16,86	16,76 %.

Eine weitere Untersuchung konnte der geringen Quantität des vorliegenden Materials wegen nicht unternommen werden, doch scheint das Produkt nach obigem Stickstoffgehalt das Phenylhydrazon des Cyanäthylphenylketons zu sein. Inzwischen ist eine Bestätigung für diese Vermuthung gewonnen worden, dadurch, dass das gleiche Hydrazon aus dem Benzopropiondinitril durch successive Einwirkung von Salzsäure und Phenylhydrazin dargestellt worden ist.

Mehrfach wiederholte, in den Versuchsbedingungen variirte Ansätze von Benzoësäureester mit Isoamylcyanid und Natriumäthylat ergaben ebenfalls, ausser Benzoësäure, kein greifbares Resultat. Auch mit dem sonst ziemlich reactionsfähigen Methylcyanid konnte keine nennenswerthe Umsetzung im gewünschten Sinne erzielt werden. Dass die Ketonbildung in Spuren vor sich gegangen war, konnte man daraus schliessen, dass, wenn auch kein Oxim- oder Phenylhydrazonderivat, so doch ein Benzolazokörper beim Vermischen der noch unzersetzten wässrigen Lösung der Natriumverbindung mit einer frisch bereiteten und sehr stark gekühlten Lösung von salzsaurem Diazobenzol in gelben Flocken zu erhalten war, die aus heissem Benzol in goldgelben, bei 220° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirten; jedoch war die so gereinigte Menge zu einer Analyse unzureichend.

Die Condensation verschiedener Fettcyanide mit Benzoësäureester war also nicht oder nur unvollkommen zu erreichen; dieselbe gelang gut bei Verwendung von Benzylcyanid.

Cyanbenzylphenylketon. (Cyandesoxybenzoïn.)

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ \vert \\ C_6H_5 . CH . CN. \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 20 Grm. ($1^1/_4$ Mol.) getrockneter Benzoësäureester mit der dreifachen Menge wasser-

und alkoholfreiem Aether vermischt, 6,8 Grm. (1 Mol.) bei 200° im Wasserstoffstrome getrocknetes Natriumäthylat zugefügt und stehen gelassen, bis die Mischung zu einem gelatinösen Kuchen erstarrt war. Hierauf wurden 17 Grm. ($1^1/_4$ Mol.) Benzylcyanid zugegeben und mit einem Glasstabe gut verrührt. Nach zweitägigem Stehen wurde die Masse mit Wasser versetzt, und die Lösung durch Umschütteln beschleunigt. Da sich ein beträchtlicher Theil des angewandten Cyanids und Esters, als nicht in Reaction getreten, absetzte, so wurde die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, hierauf mit verdünnter Säure übersättigt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Da bei dem Zusatz von Säure eine ziemliche Menge Blausäure frei wird, so ist Vorsicht geboten. Der ätherische Auszug wurde durch Abdunsten auf dem Wasserbade von Aether befreit. Es hinterblieb ein Oel, das jedoch in der Kälte bald erstarrte. Das Produkt ist in Alkohol, Aether und Benzol, ferner in heissem Petroläther und Ligroïn leicht löslich und kann aus letzteren Mitteln in weissen Nadeln vom Schmelzp. 87°—90° erhalten werden. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht; unter Einhaltung der oben angeführten Versuchsbedingungen wurde gewöhnlich eine Ausbeute von 10% der Gesammtsumme der angewendeten Ingredienzien erzielt. Mehrfach veränderte Versuchsbedingungen ergaben in dieser Beziehung nur unwesentliche Aenderungen. Wurde mit alkoholischem Natriumäthylat operirt, so wurden nur Benzoësäure und Phenylessigsäure als Produkte der Verseifung des Esters und Cyanids und letzteres theilweise unverändert zurückerhalten. Die besten Ausbeuten wurden erzielt, wenn zu der auf 100° vorgewärmten Mischung von Ester und Cyanid ganz frisch bereitetes und möglichst feingepulvertes Natriumäthylat auf einmal zugegeben wurde. Doch auch hierbei steigerte sich die Ausbeute nicht über 20%.

Die Analyse lieferte Werthe, die auf die Formel

$$C_6H_5CO \cdot CH(CN)C_6H_5$$ stimmten.

0,2642 Grm. Substanz gaben 0,1180 Grm. H_2O u. 0,7854 Grm. CO_2.
0,239 Grm. Substanz gaben bei 755 Mm. Luftdruck u. 8° 12,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$:	Gefunden:
C	81,44	81,07 %
H	4,97	4,96 „
N	6,33	6,32 „.

Durch den acidificirenden Einfluss der vorhandenen Keton- und Cyangruppe ist der Methinwasserstoff vertretbar durch Metalle, das Cyandesoxybenzoïn besitzt demnach saure Eigenschaften. Es löst sich in ätzenden Alkalien und in einer Lösung von kohlensaurem Natron, erleidet jedoch in kurzer Zeit Zerfall in Benzoësäure und Benzylcyanid, gemäss folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5.CHCN \end{matrix} + NaOH = C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2CN.$$

Selbst ganz verdünntes Ammoniak vermag diese Spaltung in der Kälte hervorzurufen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali zerfällt das Cyandesoxybenzoïn ebenfalls in Benzoësäure und Benzylcyanid, resp. Phenylessigsäure; alkoholisches Ammoniak ergiebt beim Einschluss Benzamid und Benzylcyanid. In gleicher Weise bewirken kochende, verdünnte Säuren einen Zerfall in Benzoësäure und Phenylessigsäure. Im Gegensatz zu diesem Verhalten ist das Cyandesoxybenzoïn ziemlich beständig gegen conc. Salzsäure oder Schwefelsäure, so erleidet es noch keine Spaltung, wenn es in, auf 120° erwärmte, conc. Schwefelsäure eingetragen wird. Durch dieses Verfahren wird es nur in das Säureamid übergeführt; dagegen durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150°, wie weiter unten angegeben ist, ziemlich glatt in Phenylbenzylketon (Desoxybenzoïn). Das Verhalten des Cyandesoxybenzoïns erinnert an das des Acetessigesters, insbesondere an die Keton- und Säurespaltung desselben. Das Cyanbenzylphenylketon giebt mit einigen Metallsalzen charakteristische Fällungen, die erhalten werden können durch Vermischen der genau neutralisirten Lösung des Ketons in verdünntem Ammoniak mit den Metallsalzlösungen. So giebt Baryumchlorid einen weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der erst durch viel verdünnte Salpetersäure zerlegbar ist, Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag.

Um noch sichereren Einblick in die Constitutionsverhältnisse des Cyanbenzylphenylketons zu gewinnen und dessen Structur zu bestimmen, wurde eine Probe von 3 Grm. mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° 5 Stunden lang erhitzt. Nach erfolgter Abkühlung wurde das Rohr geöffnet. Das

unter ziemlichem Druck entweichende Gas wurde als Kohlensäure erkannt; der Rohrinhalt bestand aus Flüssigkeit und einer ziemlich dunkel gefärbten Schmiere. Die erstere enthielt eine reichliche Menge von Chlorammon, ferner etwas Benzoësäure und Phenylessigsäure. Das schmierige, organische Zersetzungsprodukt wurde in verdünnt alkoholischer Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Die erkaltete Lösung schied bei vorsichtiger Verdünnung mit Wasser glänzende Blättchen ab, die nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 54°—55° zeigten. Die Analyse ergab Werthe, welche die Annahme, dass Desoxybenzoïn vorlag, zur Gewissheit erhoben.

0,1028 Grm. Substanz gaben 0,3224 Grm. CO_2 u. 0,0544 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5CO.CH_2C_6H_5$:	Gefunden:
C	85,71	85,53 %
H	6,12	5,89 „ .

Nach den Zersetzungsweisen des untersuchten Körpers ist kein Zweifel, dass er Cyandesoxybenzoïn,

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CH.CN \end{matrix},$$

vorstellt.

Seine Spaltung durch Alkalien erhellt aus der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.CH.C_6H_5 \\ | \\ CN \end{matrix} + KOH = C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2CN.$$

Die Zerlegung durch conc. Salzsäure erklärt sich aus der vorübergehenden Bildung von Desoxybenzoïncarbonsäure, die unter Abgabe von CO_2 Desoxybenzoïn bildet.

Cyandesoxybenzoïnphenylhydrazon,

$$\begin{matrix} C_6H_5CN_2HC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH.CN \end{matrix}$$

Cyandesoxybenzoïn wird in überschüssigem, 90procent. Alkohol gelöst, hierzu eine wässrige, filtrirte Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin gebracht, und das Gemisch mindestens 30 Minuten lang im Sieden erhalten. Noch in der Wärme wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und

nochmals aufgekocht. Beim Abkühlen erfolgt eine Ausscheidung von feinen, etwas bräunlich gefärbten Nadeln. Dieselben werden noch zweimal aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 169°.

0,2245 Grm. Substanz gaben bei 748 Mm. Luftdruck u. 0° 24,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	13,50	13,36 %

Cyandesoxybenzoïnoxim, $C_{15}H_{12}N_2O$.

In ganz analoger Weise wie das Phenylhydrazon wurde auch das Oxim gewonnen. Beim Abkühlen der mindestens 30 Minuten lang gekochten Solution von Cyandesoxybenzoïn und salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol schieden sich gut ausgebildete, harte Prismen ab, die aus wenig 90procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden und dann den Schmelzpunkt 160°—162° besassen.

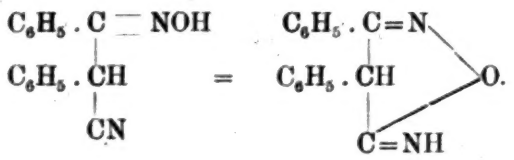
0,3612 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 755 Mm. Luftdruck 38,6 Ccm. N.
0,1357 Grm. Substanz gaben 0,3780 Grm. CO_2 u. 0,688 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	76,24	75,96 %
H	5,09	5,63 „
N	11,86	12,02 „

Das Hydroxylaminderivat beansprucht hinsichtlich seiner Constitution ein gewisses Interesse, da, nach Analogie mit den aus anderen Cyanketonen erhaltenen Produkten, obiger Körper wohl nicht als wahres Oxim, sondern als Diphenylisoxazolonimid aufzufassen ist.[1]) Zur Prüfung, ob ein wahres Ketoxim vorliegt, wurde eine Probe des Derivates mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war kein wesentlicher Druck im Rohr vorhanden. Es hatte sich eine ölige Schmiere gebildet, aus der eine feste, greifbare Substanz zu gewinnen, nicht gelang. Das salzsaure Filtrat, welches reichlich Chlorammonium enthielt, wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Silbernitrat gekocht. Eine Abscheidung von Silber konnte jedoch nicht beobachtet werden. Auf Grund dieses Verhaltens konnte angenommen werden, dass kein wahres Oxim

[1]) Vergl. die Untersuchungen von P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 105.

vorlag, sondern dass sich auch hier eine Umlagerung vollzogen und sich das Diphenylisoxazolonimid gebildet hatte:



Um ein Derivat dieser Verbindung zu erhalten, wurde eine Probe mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 2 Stunden lang gekocht. Das Reactionsgemisch wurde zur Entfernung des überschüssigen Acetyloxyds mehrmals mit absolutem Alkohol eingedampft. Die hierbei erhaltene feste Krystallmasse, aus 90procent. Alkohol umkrystallisirt, lieferte beim Abkühlen der Lösung zuerst den grössten Theil von unverändertem Hydroxylaminprodukt in langen, rosa gefärbten Prismen; eine vollkommene Isolirung des Acetylderivates war nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren möglich, da das Derivat fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse hat, wie die Muttersubstanz. Nach achtmaligem Umkrystallisiren wurde endlich das Acetylderivat in kleinen Tafeln vom Schmelzp. 144°—145° erhalten.

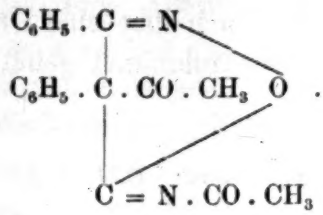
Die Analyse, im geschlossenen Rohr ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

0,1396 Grm. Substanz gaben 0,3632 Grm. CO_2 u. 0,0688 Grm. H_2O.
0,1424 Grm. Substanz gaben bei 17° u. 752 Mm. Luftdruck 10,8 Ccm. N.

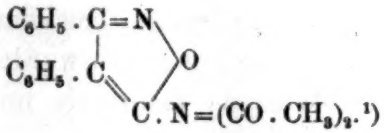
Diese Werthe stimmen nicht auf ein Monoderivat, sondern überraschender Weise auf ein Diacetylderivat:

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
C	71,25	70,95 %
H	5,00	5,47 „
N	8,75	8,78 „ .

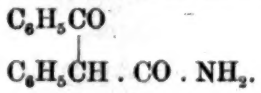
Der Eintritt von zwei Acetylgruppen war nicht vorhergesehen worden; die Constitution des Derivates kann einmal so erklärt werden, dass ein Acetyl das Wasserstoffatom der Imidgruppe vertritt, das andere jedoch direct an das asymmetrische Kohlenstoffatom angelagert sein wird, im Sinne folgender Formel:



Sodann ist die Annahme möglich, dass die Verbindung ein Abkömmling des tautomeren Diphenylamidoisoxazolon sei:



Desoxybenzoïncarbonsäureamid,



Wider Erwarten war das Amid nach den gebräuchlichsten Methoden nicht zu gewinnen. Wie schon erwähnt, tritt beim Kochen des Cyandesoxybenzoïns mit Ammoniak und verdünnten Säuren vollkommene Spaltung des Moleküls ein. Analoge Zersetzung erfolgt beim Eintragen des Ketons in kalte, conc. Schwefelsäure: Säurespaltung in Benzoësäure und Phenylessigsäure. Auch nach der Methode von Radziszewski[2]) das Säureamid aus dem Cyanid zu gewinnen, gelang nicht. Weder die genaue Einhaltung der Vorschrift, noch variirte Versuchsbedingungen erfüllten den Zweck. Bei einem solchen Ansatze wurde ein Körper in kleinen, festen Krystallen erhalten, die den Schmelzp. 95°—96° besassen: 1 Grm. Cyandesoxybenzoïn

[1]) Auch das Cyandesoxybenzoïn scheint ein Acetylderivat zu bilden, in dem das Acetylradical wahrscheinlich an das Methinkohlenstoffatom angelagert ist. Beim einstündigen Kochen von Cyandesoxybenzoïn mit Acetanhydrid entsteht ein Körper, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, in kleinen, harten, aber unbestimmten Krystallen erhalten wurde, die bei 99° schmolzen. Die Stickstoffbestimmung ergab einen auf das Acetylderivat stimmenden Werth:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
N	5,32	5,61 %.

[2]) Radziszewski, Ber. 18, 355; vergl. hierzu Deinert, dies. Journ. [2] 52, 431.

war in ca. 10 Ccm. 90procent. Alkohol gelöst worden; nachdem mit einem Tropfen Ammoniak alkalische Reaction hervorgerufen war, wurden ca. 4 Ccm. einer 3procent. Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt. Beim anhaltenden Reiben der Glaswand mit einem Glasstabe schieden sich kleine, scharfkantige, in der Flüssigkeit suspendirt, stark lichtbrechende Krystalle ab. Vielfach wiederholte Versuche, den Körper nochmals und in grösserer Menge zu erhalten, blieben erfolglos. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2125 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 754 Mm. Druck 11,6 Ccm. N = 6,42 %.

Gegenüber Alkalien verhielt sich der Körper genau, wie das Cyandesoxybenzoïn: es wurde in Benzylcyanid und Benzoësäure gespalten. Da das Cyandesoxybenzoïn den gleichen Stickstoffgehalt (6,33 %) besitzt, so liegt hier vielleicht der Fall einer physikalischen Isomerie vor.

Das Desoxybenzoïncarbonsäureamid wurde schliesslich erhalten durch Eintragen von Cyandesoxybenzoïn in viel, auf 120° vorgewärmte conc. Schwefelsäure, die mit $^1/_{10}$ Volumen rauchender Schwefelsäure versetzt war. Es erfolgte hierbei Lösung des Ketons mit dunkelgrüner Farbe. Nach erfolgter Abkühlung wird die Säure in viel kaltes Wasser gegossen, das gebildete Amid setzt sich dann als flockiger Niederschlag zu Boden. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, doch wird es am besten durch Umkrystallisiren aus diesem gereinigt. Man erhält es so in feinen, weissen, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmelzp. 172°—173°. Nur im geschlossenen Rohr ausgeführte Verbrennungen ergaben stimmende Analysen.

0,1690 Grm. Substanz gaben 0,4646 Grm. CO_2 u. 0,0858 Grm. H_2O.
0,1358 Grm. Substanz gaben bei 20° u. 759 Mm. Luftdruck 7,2 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
C	75,31	75,00 %
H	5,44	5,64 „
N	6,05	5,85 „.

Beim Kochen des Amids mit Alkalien wird leicht Ammoniak abgegeben unter tief gehender Zersetzung und nur geringfügiger Bildung von Desoxybenzoïncarbonsäure.

Oxim der Desoxybenzoïncarbonsäure,

$$C_6H_5 . C = N . OH$$
$$\quad\quad\quad

Phenylhydrazon der Desoxybenzoïncarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C \,.\, N_2HC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \,.\, CH \,.\, COOH \end{array}$$

Dieses Hydrazon lässt sich in ganz gleicher Weise gewinnen wie das eben beschriebene Oxim. Es stellt, aus der alkalischen Lösung durch Säure ausgefällt, ein weisses, amorphes Pulver dar, das jedoch unter dem Mikroskope krystallinische Structur zeigt.

0,1624 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 749 Mm. Druck 12,2 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,48	8,66 %.

Das Produkt hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, es geht von 85°—150° langsam in eine zähflüssige Masse über.

Die basische Natur der Phenylhydrazongruppe ist so stark hervortretend, dass diesem Körper nur schwach saure Eigenschaften zukommen: er löst sich in verdünntem Ammoniak nur noch in der Wärme, beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein beträchtlicher Theil der freien Säure wieder ab. Doch bildet sie ein ziemlich beständiges Silbersalz, das erhalten werden kann durch Lösen in Alkohol, Zugabe von Silbernitrat und nachfolgender Neutralisation mit Ammoniak Das Silbersalz fällt dann als weisses, amorphes Pulver zu Boden.

0,0762 Grm. Substanz gaben 0,0190 Grm. metallisches Silber.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	24,54	24,93 %.

Das Phenylhydrazon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, namentlich in der Wärme, leicht löslich.

Desoxybenzoïncarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \,.\, CO \\ | \\ C_6H_5 \,.\, CH \,.\, COOH \end{array}$$

Dieselbe konnte trotz vielfach angestellter Versuche nicht rein gewonnen werden. Sie kann erhalten werden aus dem oben beschriebenen Desoxybenzoïncarbonsäureamid durch Kochen mit Alkalien, doch entstehen hierbei immer in überwiegender Menge Benzoësäure und Phenylessigsäure. Da obige Säure

mit diesen Körpern die grosse Löslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln, selbst in Wasser, theilt, so war eine Reingewinnung bei der geringen Menge, mit der operirt werden konnte, nicht durchführbar.

Desoxybenzoïncarbonsäureäthylester, (Benzoylphenylessigsäureäthylester.)

$$C_6H_5CO$$
$$C_6H_5CH \cdot COOC_2H_5$$

Leitet man in eine absolut alkoholische Lösung von Cyandesoxybenzoïn trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, lässt dann 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen und übersättigt hierauf mit Wasser, so scheidet sich der gebildete Ester in öligen Tropfen ab, die mit Aether aufgenommen werden. Nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt eine ölige Masse, die bald fest wird. Der Krystallbrei wird zwischen Papier abgepresst und in heissem Ligroïn gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich der Ester in kleinen, rhombischen Prismen ab, die leicht löslich sind in warmem Alkohol und Benzol, ebenso in Aether. Sie schmelzen bei 90°.

0,2910 Grm. gaben 0,8098 Grm. CO_2 u. 0,1494 Grm. H_2O.

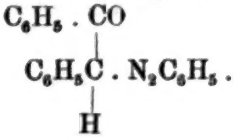
	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C	76,12	75,89 %
H	5,97	5,70 „.

Der Ester ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, beim Kochen mit Wasser, oder noch besser mit verdünnten Alkalien, entwickelt er einen intensiven Geruch nach Fruchtbonbons. Die eintretende Verseifung beschränkt sich jedoch nicht allein auf die Abspaltung von Alkohol; die Zersetzung ist vielmehr eine tiefgehende, so dass hauptsächlich Phenylessigsäure und Benzoësäure entstehen. Der Desoxybenzoïncarbonsäureester ist übrigens schon einmal auf anderem Wege dargestellt worden: C. Rattner erwähnt seine Darstellung aus Desoxybenzoïn und Chlorkohlensäureäther.[1]) Derselbe gewann jedoch das Produkt nicht rein, er beschreibt den Ester

[1]) C. Rattner, Ber. 21, 1322.

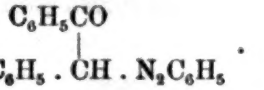
als braun gefärbtes Oel. Als Spaltungsprodukte mit alkoholischer Kalilauge erhielt **Rattner** aus dem entsprechenden Methylester („Desylameisenester“)[1]: Desoxybenzoïn, Benzoïn und Benzhydrol.

Benzolazodesoxybenzoïn,



Eine glatte Umsetzung von Cyandesoxybenzoïn und salzsaurem Diazobenzol gelang nicht. Die Versuche wurden meistens so ausgeführt, dass eine Lösung von Cyandesoxybenzoïn in stark verdünnter Natronlauge mit einer frisch bereiteten salzsauren Diazobenzollösung versetzt wurde. Gewöhnlich schied sich hierbei eine grünlich gefärbte Masse von zäher, schmieriger Consistenz ab. Eine bessere Einwirkung wurde erzielt beim Vermischen der Lösung des Cyandesoxybenzoïns in viel Alkohol mit einer stark gekühlten Lösung von salzsaurem Diazobenzol. Es setzte sich so das Benzolazoprodukt in orange gefärbten Flocken ab, die sofort abgesaugt und zwischen Papier abgepresst wurden. In heissem Benzol gelöst, schied sich der Körper beim Erkalten in goldgelb gefärbten Blättchen ab, die nochmals zur besseren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wurden und dann bei 159° schmolzen.

Das Benzolazoprodukt ist ziemlich beständig gegen starke Kalilauge, es löst sich nicht darin und spaltet auch beim Kochen kein Ammoniak ab. Auf Grund dieses Verhaltens und des Ergebnisses der Stickstoffbestimmung kann angenommen werden, dass die Cyangruppe abgespalten wurde und dass dem zu Folge das erhaltene Produkt ein Abkömmling des Desoxybenzoïns ist, entsprechend der Formel:



0,1224 Grm. Substanz gaben bei 20° und 759 Mm. Luftdruck 9,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
N	9,3	8,7 %.

[1]) A. a. O.

Imidobenzoylbenzylcyanid (Phenacetobenzodinitril),

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C = NH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . CN \end{array}$$

Von ganz besonderem Interesse musste die dem Cyandesoxybenzoïn entsprechende Imidoverbindung sein, da sie als dimolekulares Cyanid und zwar, aus einem Molekül Benzonitril und einem Molekül Benzylcyanid condensirt, zu betrachten ist, dessen Darstellung bis jetzt noch nicht gelungen war. Nach Analogie des Verhaltens des Acetessigesters[1]) und insbesondere des Cyandiäthylketons[2]) gegen Ammoniak war zu erwarten, dass beim Behandeln des Cyandesoxybenzoïns mit trocknem Ammoniakgas das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe gegen Imid (NH) austauschbar sei. Behufs Ausführung des Versuchs wurde das Cyandesoxybenzoïn in einem U-Rohr auf 160°—170° erhitzt und gleichzeitig trocknes Ammoniakgas über die Schmelze geleitet. An dem an den kälteren Theilen des Apparates sich condensirenden Wasser ist der Verlauf der Reaction im gewünschten Sinne zu bemerken. Die Schmelze färbt sich mit der Zeit etwas grünlich, nach einem $^1/_4$stündigen Durchleiten von Ammoniak kann die Operation abgebrochen werden. Das abgekühlte Produkt, das schwach nach Benzylcyanid riecht, wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Es wird so in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 146° erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Den Vorgang der Umsetzung veranschaulicht folgende Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CHCN \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} C_6H_5 . C . NH \\ \quad | \\ C_6H_5CH . CN \end{array} + H_2O.$$

0,1030 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 753 Mm. Druck 11,0 Ccm. N.
0,1512 Grm. Substanz gaben bei 14° u. 757 Mm. Druck 16,0 Ccm. N.
0,1000 Grm. Substanz gaben 0,2974 Grm. CO_2 u. 0,0556 Grm. H_2O.
0,1246 Grm. Substanz gaben 0,3745 Grm. CO_2 u. 0,0704 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	81,81	81,11	81,97 %
H	5,41	6,17	6,24 „
N	12,72	12,40	12,40 „.

[1]) Ann. Chem. **226**, 294.
[2]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **38**.

Wird die Imidoverbindung mit Salzsäure in der Wärme digerirt, so regenerirt sich Cyandesoxybenzoïn. Beim Kochen mit Alkalien wird leicht Ammoniak abgespalten unter tiefgehendem Zerfall.

Nachdem der aus Benzoësäureester und Benzylcyanid mit Hülfe von Natriumäthylat erhaltene Körper als Cyanbenzylphenylketon sicher erkannt war, reizte der Gedanke, auf anderem Wege die Synthese desselben zu versuchen. Bekanntlich stellte V. Meyer unter Beihülfe seiner Schüler die Reactionsfähigkeit der Natriumverbindung des Desoxybenzoïns, sowie der Natriumverbindung des Benzylcyanids fest.[1]) Auf Grund dieser Erfahrungen schien es sicher, das Cyandesoxybenzoïn aus den beiden genannten Substanzen aufbauen zu können, doch entsprachen die praktischen Erfolge durchaus nicht den theoretischen Voraussetzungen.

Benzylirtes Benzylcyanid wurde von Alex. Meyer durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natrium-Benzylcyanid erhalten.[2]) Es konnte erwartet werden, dass bei Verwendung des Benzoylchlorids anstatt Benzylchlorid das Cyandesoxybenzoïn resultiren würde.

Benzylcyanid wurde mit der berechneten, in Alkohol gelösten Menge Natrium versetzt, und die Mischung eine halbe Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Zu der Lösung wurde hierauf die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben. Es fand eine heftige Einwirkung statt; zur vollkommenen Umsetzung wurde jedoch noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verjagen des Alkohols blieb ein dickes, braun gefärbtes Oel zurück, das stark nach Benzoësäureester roch. Um diesen Ester zu entfernen, wurde das Oel längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten setzten sich nach längerem Stehen Krystalle von Benzoësäure ab. Das Cyandesoxybenzoïn hatte sich nicht in nachweisbarer Menge gebildet. Bei einem zweiten Versuche wurde, um eine Umsetzung des Benzoylchlorids mit Alkohol zu vermeiden, die Natriumverbindung des Benzylcyanids dadurch hergestellt, dass das Benzylcyanid in alkohol-

[1]) V. Meyer, Ber. 21, 1291.
[2]) Alex. Meyer, Ber. 21, 1308.

und wasserfreiem Aether gelöst, die berechnete Menge Natrium zugegeben und erwärmt wurde; die Bildung der Natriumverbindung ging ziemlich träge vor sich. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde die berechnete Menge von Benzoylchlorid zugegeben. Es bildete sich nach und nach eine schleimige Masse; eine krystallinische Ausscheidung von Chlornatrium konnte nicht beobachtet werden. Auch längeres Erhitzen im Rohr bei 160° hatte durchaus keine weitere Umsetzung zur Folge.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die isolirte, bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknete Natriumverbindung des Benzylcyanids fand zwar heftige Einwirkung statt, jedoch konnte auch hier bei der weiteren Verarbeitung des öligen Produktes ausser Benzoësäure kein krystallinischer Körper isolirt werden.

Obgleich diese Versuche ergebnisslos waren, wurde die Hoffnung doch nicht aufgegeben, das Cyandesoxybenzoïn synthetisch herzustellen. So konnte z. B. erwartet werden, dass sich Bromdesoxybenzoïn mit Cyankalium in dem gewünschten Sinne umsetzen würde. Das nach Knoevenagel's Vorschrift hergestellte Bromdesoxybenzoïn [1]) wurde in verdünntem Alkohol gelöst, und Cyankalium in berechneter Menge zugegeben. Eine Einwirkung war nicht zu beobachten, es wurde deshalb das Gemisch im geschlossenen Rohre 12 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die dunkelgefärbte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, und das sich abscheidende Oel abgelassen. Da sich nach längerem Stehen keine Krystalle ausschieden, so wurde die ziemlich dicke Schmiere mit Kalilauge rasch verrieben und mit Wasser tüchtig ausgeschüttelt. Beim Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Säure wurde jedoch nur eine ganz geringfügige Fällung erzielt, deren Weiterverarbeitung aussichtslos erschien.

Ebenso erfolglos verlief der Versuch, auf Natriumdesoxybenzoïn Jodcyan einwirken zu lassen. Das Desoxybenzoïn wurde nach der Methode von Zinin durch Reduction von Benzoïn mit Zink und Salzsäure erhalten.[2]) Die Natriumver-

---

[1]) Knoevenagel, Ber. 13, 837.
[2]) Oelkers, Ber. 21, 1296.

bindung des Desoxybenzoïns, welche durch $^1/_2$ stündiges Kochen von Desoxybenzoïn mit dem berechneten, in der zehnfachen Menge Alkohol gelösten Gewicht Natrium erhalten war, wurde mit einer alkoholischen Lösung von Jodcyan überschichtet. Das Gemisch wurde nun im Rohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde hierbei dunkelbraun. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde das zurückgebliebene, dunkelbraun gefärbte Oel mit Kalilauge verrieben. Die wässrige Ausschüttelung ergab jedoch auf Zusatz von Säure nur eine Trübung, ohne bemerkenswerthe Fällung.

Die nächstliegenden synthetischen Methoden, welche zum Aufbau des Cyandesoxybenzoïns führen konnten, schienen hiermit erschöpft. Nur auf einem Umwege, nämlich durch Gewinnung des oben beschriebenen, aus Benzonitril und Benzylcyanid vielleicht entstehenden Dinitrils:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = NH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5CH \,.\, CN \end{array}$$

und durch Einwirkung von Säuren auf letzteres war Aussicht vorhanden, das Cyandesoxybenzoïn zu erhalten. Der Versuch wurde, entsprechend den von E. v. Meyer zur Darstellung der Dinitrile gegebenen Vorschriften, wie folgt, ausgeführt.

Vollkommen trocknes Benzonitril (1 Mol.) wird mit 2 Mol. Benzylcyanid vermischt und in viel, über Natrium getrocknetem Aether gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung der eingeschlossenen Luft eine Stunde lang im Sieden erhalten und hierauf die berechnete Menge Natrium (2 Atome) in kleinen Stücken zugegeben. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich lebhaft, lässt jedoch bald nach, da eine schmierige Substanz die Natriumstückchen fest umkleidet und deren Berührung mit der Flüssigkeit verhindert. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes ist es gut, vollkommen trocknen Sand in grosser Menge zuzugeben und häufig umzuschütteln. Eine quantitative Umsetzung ist jedoch auch so nicht zu erreichen. Nachdem ungefähr die Hälfte des Natriums verbraucht ist, entfernt man den Aether durch Abdunsten und das noch vorhandene Natrium auf mechanischem Wege. Man verrührt dann die Schmiere mit Alkohol und versetzt mit Wasser. Auf der Oberfläche desselben sammelt sich ein braunes Oel, das jedoch nicht er-

starrte. Lag der erwartete Körper Imidobenzoylbenzylcyanid vor, so war zu erwarten, dass derselbe durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure in das entsprechende Keton übergehen würde. Jedoch gelang die Isolirung des Ketons bei einem diesbezüglichen Versuch nicht. Erst durch Ueberführung des öligen Produktes in den Aethylester der Desoxybenzoïncarbonsäure wurde der Nachweis erbracht, dass in jenem Oel das erwartete Dinitril enthalten war, welches direct von den harzigen Beimengungen nicht getrennt werden konnte. Nach dem Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Oels bis zur Sättigung und nach eintägigem Stehen wurde der Alkohol zum grössten Theil verjagt und dann das Residuum mit Wasser versetzt. Es entstand eine ölige Fällung, die jedoch bald erstarrte. Die Krystallmasse wurde durch Auftragen auf Thonplatten vom anhaftenden Oele befreit und aus Ligroïn umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gut ausgebildete, kleine Prismen ab, die den wenig glatten Schmelzp. 84°—86° zeigten. Doch erwiesen sich dieselben als identisch mit dem Ester, der oben als Desoxybenzoïncarbonsäureester beschrieben worden ist. Beweise für die Gleichheit beider Körper sind folgende:

1. Die Schmelzpunkte liegen nahe beisammen.
2. Die Löslichkeitsverhältnisse beider sind dieselben.
3. Die Krystallformen beider sind gleich.
4. Sie entwickeln beide beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit Kalilauge denselben intensiven Estergeruch. Auch giebt die Analyse Werthe, die genügend zeigen, dass der Desoxybenzoïncarbonsäureester vorliegt.

0,1132 Grm. Substanz gaben 0,3144 Grm. CO_2 u. 0,0660 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5CO.CHC_6H_5.COOC_2H_5$:	Gefunden:
C	76,12	75,74 %
H	5,97	6,47 „ .

Die wenig glatte Bildung von Cyandesoxybenzoïn aus Benzoësäureester und Benzylcyanid legte die Frage nahe, ob sich vielleicht die Ester von substituirten Benzoësäuren leichter mit Benzylcyanid condensirten. Es wurden zu diesen Untersuchungen Ortho- und Metaderivate ausgewählt, doch entsprachen die Resultate durchaus nicht den gehegten Erwartungen.

Versuch, Orthochlorbenzoësäureester mit Benzylcyanid zu condensiren.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass zu dem Gemisch von Chlorbenzoësäureester mit Benzylcyanid das frisch bereitete Natriumäthylat zugebracht wurde. Unter ziemlich starker Wärmeentwicklung nahm der entstehende feste Kuchen eine röthliche Färbung an. Nach zweitägigem Stehen wurde das Produkt in Wasser gelöst, wobei sich ein grosser Theil des angewandten Benzylcyanids abschied. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Aether entfernt, und die wässrige alkalische Lösung mit Säure zersetzt. Die ölige, jedoch bald erstarrende Ausscheidung wurde abfiltrirt, zwischen Papier abgepresst und aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Art wurde der Körper als amorphes, weisses Pulver gewonnen, vom Schmelzp. 136°—141°. Eine Stickstoffbestimmung ergab nur einen Gehalt von etwa 1% Stickstoff. Mit Kalilauge gekocht, wobei sofortige Lösung und Ammoniakentwicklung auftrat, dann mit Säure übersättigt, wurde nur Orthochlorbenzoësäure erhalten, die durch den Schmelzp. 136° charakterisirt wurde.

Es kann die Annahme wohl als zulässig gelten, dass ein geringer Theil von Cyanbenzylchlorphenylketon gebildet worden war.

Ganz analoge Versuche mit Metabrombenzoësäureester lieferten ein ähnlich unbestimmtes Resultat. Eine Stickstoffanalyse des erhaltenen, bei 120°—135° schmelzenden Körpers ergab den Gehalt von 2,37% Stickstoff, während das Cyanbenzylbromphenylketon 4,6% Stickstoff enthält. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther hatte das Produkt den Schmelzp. 153°. Dasselbe enthielt nunmehr keinen Stickstoff und erwies sich als reine Brombenzoësäure (Schmelzp. 153°). Der stickstoffhaltige Körper war also in die Mutterlaugen gegangen; weitere Versuche, denselben zu isoliren, schienen aussichtslos wegen der geringen Menge und der grossen Löslichkeit des Ketons und wurden deshalb auch nicht unternommen.

Orthonitrobenzoësäureester und Benzylcyanid.

Mehr Interesse boten Versuche, die angestellt wurden, um Orthonitrobenzoësäurreester mit Benzylcyanid zu condensiren. Der Orthonitrobenzoësäureester wurde in guter Ausbeute gewonnen durch fünfstündiges Erhitzen von 100 Grm. o-Nitrobenzoësäure, 250 Grm. conc. Schwefelsäure und 500 Grm. absoluten Alkohol. Der Ester wurde mit viel Aether in Lösung gebracht, die berechnete Menge Benzylcyanid hinzugefügt, und zu der gekühlten Mischung das Natriumäthylat in kleinen Portionen und in längeren Zwischenräumen zugegeben. Die Einwirkung war sehr heftig und schon mit der ersten Portion des Natriumäthylates färbte sich das Gemisch tief dunkelviolett, fast schwarz. Das Gemenge wurde auch bei längerem Stehen nicht gelatinös, wie bei den früheren Versuchen; man konnte deshalb die dunkelviolette Natriumverbindung gut abfiltriren und mit Aether waschen. Dieselbe wurde in kleinen Portionen in Säure eingetragen; hierbei schlug die dunkele Färbung in ein Gelbbraun um, zugleich entwichen ziemliche Mengen von Blausäure. Das erhaltene Produkt von etwas weicher Consistenz wurde in Alkohol gelöst. Aus der Lösung schied sich nach eintägigem Stehen eine geringe Menge kleiner Krystalle ab, die abgesaugt wurden. Aus der öligen Mutterlauge liessen sich nur noch geringe Spuren des Körpers gewinnen. Derselbe wurde gegen fünf Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, mit der Reinheit des Körpers stieg auch dessen Schwerlöslichkeit in Alkohol beträchtlich. Beim raschen Abkühlen der heissen, alkoholischen Lösung setzte sich das Produkt in kleinen, breiten Prismen ab, die goldgelben Schimmer besassen; beim langsamen Abkühlen dagegen schied sich dasselbe in länglichen Prismen ab, die eine grünliche Färbung zeigten. Die Substanz schmilzt bei 225°—230° unter Gasentwicklung und Schwärzung. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

1. 0,1530 Grm. Substanz gaben 0,3938 Grm. CO_2 u. 0,0524 Grm. H_2O.
2. 0,1520 Grm. Substanz gaben 0,3934 Grm. CO_2 u. 0,0500 Grm. H_2O.
3. 0,1722 Grm. Substanz gaben bei 16° u. 746 Mm. Druck 9,4 Ccm. N.
4. 0,1714 Grm. Substanz gaben bei 20° u. 760 Mm. Druck 9,4 Ccm. N.

	Gefunden: 1.	2.
C	70,55	70,58 %
H	3,80	3,6 „
N	6,24	6,27 „.

Der Körper besitzt eines Theils basische, anderen Theils auch stark saure Eigenschaften. Er löst sich nämlich leicht in conc. Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder aus. In Alkalien löst er sich sehr leicht und giebt mit Metallsalzsolutionen folgende charakteristische Umsetzungen:

Silbernitrat erzeugt einen grünlich-gelben, flockigen Niederschlag,

Kupfersulfat einen solchen von bläulich grüner Farbe,

Ferrichlorid dagegen bewirkt eine hellgelbe, flockige Fällung.

Das Silbersalz wurde einer Analyse unterzogen:

0,2120 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0,0622 Grm. Ag = 29,34 %.

Mit conc. Kalilauge längere Zeit gekocht, veränderte sich der Körper nicht, Ammoniak wurde nicht abgegeben. Nach diesen Beobachtungen konnte angenommen werden, dass das erwartete Cyanbenzylorthonitrophenylketon nicht vorlag.

Um einen Einblick in die Constitution des Körpers zu gewinnen, wurde eine Probe mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt zur Trockne verdampft. Beim Oeffnen des Rohres war starker Druck vorhanden, das entweichende Gas wurde als Kohlensäure erkannt. Die alkoholische Lösung des erhaltenen festen Rückstandes wurde längere Zeit mit Thierkohle gekocht, dann filtrirt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und 2 Tage lang stehen gelassen. Es setzten sich auf diese Weise weisse, zarte, hellgelbe Prismen ab, deren Schmelzp. bei 80° lag. Dieser Körper besass keine sauren Eigenschaften mehr, dagegen waren seine basischen ausgeprägt, denn er löste sich selbst in verdünnter Säure.

0,1084 Grm. Substanz gaben 0,2764 Grm. CO_2 u. 0,0520 Grm. H_2O.

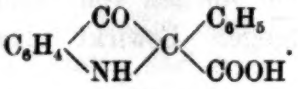
0,1426 Grm. Substanz gaben bei 9° u. 757 Mm. Druck 7,8 Ccm. N.

Gefunden:

C 69,54 %, H 5,33 %, N 6,64 %.

Diese Werthe entsprechen ungefähr einem Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_3$, dessen Bildung aus der

Muttersubstanz durch Austritt von Kohlensäure und gleichzeitiger Aufnahme von 2 Mol. Wasser sich erklären liesse. Einen sicheren Schluss auf die Constitution beider Körper lässt die Geringfügigkeit der Thatsachen, eine Folge der Schwierigkeit, Material zu beschaffen, nicht zu. Die ganze Ausbeute von 300 Grm. Orthonitrobenzoësäureester und 240 Grm. Benzylcyanid betrug im Ganzen nur 9 Grm. an reinem Produkt. Bezüglich der Constitution des Körpers lassen sich also nur Vermuthungen aufstellen, denen eine sehr grosse Unsicherheit anhaftet. Es kann möglich sein, dass der Körper vom Schmelzp. 225°—230° vielleicht ein Derivat des Pseudoindoxyls darstellt und zwar eine Pseudoindoxylcarbonsäure von folgender Formel:



Die Entstehung dieser Verbindung aus dem zuerst vielleicht gebildeten Orthonitrobenzoylcyanbenzyl:

$$C_6H_4NO_2CO\,.\,CH\,.\,CN\,.\,C_6H_5$$

durch Reduction und Ueberführung der Cyangruppe in die Carboxylgruppe ist wohl denkbar. Die obige Formel würde der stark sauern und gering basischen Natur des Körpers entsprechen und auch der Thatsache genügen, dass beim Einschluss mit conc. Salzsäure Kohlensäure abgespalten wird. Die Bildung des kohlenstoffärmeren Abkömmlings könnte, wie schon erwähnt, nach den Ergebnissen der Analyse erfolgt sein unter Abgabe von Kohlensäure und Aufnahme von 2 Mol. Wasser. Doch fehlt zur Aufstellung einer diesbezüglichen Formel jegliche Grundlage.[1])

---

[1]) Die nach den angenommenen Formeln berechneten Zahlen stimmen nur annähernd mit den gefundenen überein.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	71,14	70,55	70,58 %
H	4,3	3,8	3,6 „
N	5,53	6,24	6,27 „.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}NO_3Ag$:	Gefunden:
Ag	29,93	29,34 %.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
C	68,57	69,54 %
H	6,12	5,33 „
N	5,7	6,58 „.

Metanitrobenzoësäureester und Benzylcyanid.

Während der Orthonitrobenzoësäureester sich vollkommen anormal gegenüber dem Benzoësäureester verhielt, konnte bei Verwendung von Metanitrobenzoësäureester ein besseres Resultat erwartet werden. Der Metanitrobenzoësäureester wurde durch Veresterung der Säure mittelst conc. Schwefelsäure gewonnen. Beim Zubringen vom Natriumäthylat zu der Mischung von Ester und Cyanid war eine nur unbedeutende Wärmeentwicklung zu bemerken. Nach zweitägigem Stehen des Ansatzes wurde der feste Kuchen in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt, und die wässrige Lösung mit Säure zersetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde nach einiger Zeit fest. Diese feste Masse besass die sehr unangenehme Eigenschaft, in Berührung mit der Haut an den Berührungsstellen heftig juckende Blasen zu erzeugen, die erst nach Wochen wieder schwanden. Die Reinigung des Körpers war wegen seiner übergrossen Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwierig. Die anhaftende Schmiere konnte nur dadurch entfernt werden, dass man die Lösung in Benzol zum Gefrieren und die gefrorene Masse direct auf das Saugfilter brachte. In dem Maasse als das Benzol bei Zimmertemperatur schmolz, wurde es abgesaugt und mit ihm ein dunkel gefärbtes Oel, das die oben beschriebene physiologische Wirkung auszuüben im Stande war. Auf dem Filter blieb eine amorphe, gelbbraune Masse zurück. Nach wiederholter Reinigung in dieser Art besass das Produkt den Schmelzp. 132°—133°. Die Analyse ergab Werthe, die zeigten, dass trotz des niedrigen Schmelzpunktes nur Metanitrobenzoësäure vorlag.

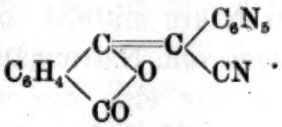
0,1854 Grm. Substanz gaben 0,3424 Grm. CO_2 u. 0,0545 Grm. H_2O.
0,2122 Grm. Substanz gaben bei 762 Mm. Druck u. 6° 14,45 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2COOH$:	Gefunden:
C	50,29	50,36 %
H	2,93	3,21 „
N	8,38	8,31 „.

Um das Ergebniss noch sicherer zu stellen, wurde das Produkt in absolut alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas verestert. Auf Zusatz von Wasser erfolgte dann eine ölige Fällung, die bald krystallinische Structur annahm. Durch Um-

krystallisiren aus Alkohol wurden dicke, gelbgrüne, monokline Prismen erhalten, die bei 42° schmolzen und demnach Metanitrobenzoësäureäthylester darstellten.

Phtalsäurediäthylester und Benzylcyanid, (Cyanbenzylidenphtalid.)



Lässt man auf Phtalsäurediäthylester (1 Mol.) und Benzylcyanid (2 Mol.) nach der früher beschriebenen Weise Natriumäthylat (2 Mol.) einwirken, so findet eine Reaction unter starker Wärmeentwicklung statt. Nach eintägigem Stehen wird mit Wasser versetzt, das in grosser Menge noch vorhandene Benzylcyanid mit Aether entfernt, und die Lösung durch Säure zersetzt. Die ölige Ausscheidung wird mit Aether aufgenommen; nach Verdunsten desselben hinterbleibt eine feste Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt werden kann. Die Verbindung bildet feine, weisse Nadeln, die bei 164° schmelzen.

0,1840 Grm. Substanz gaben 0,5208 Grm. CO_2 u. 0,0688 Grm. H_2O.
0,1228 Grm. Substanz gaben 0,3486 Grm. CO_2 u. 0,0466 Grm. H_2O.
0,1466 Grm. Substanz gaben bei 14° u. 757 Mm. Barometerstand 7,2 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_9NO_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	77,73	77,34	77,82 %
H	3,63	4,15	4,21 „
N	5,67	5,75 %	— .

Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin konnte keine Umsetzung erzielt werden, das Vorhandensein einer Carbonylgruppe war demnach in Zweifel gestellt. Mit Kalilauge gekocht, ging der Körper allmählich in Lösung, zugleich wurde Benzylcyanid frei, das durch den Geruch wahrzunehmen war. Der Versuch, die vorliegende Cyanverbindung zu verestern, gelang nicht, obgleich 4 Stunden lang in die kochende, absolut alkoholische Lösung des Körpers Salzsäuregas eingeleitet wurde. Auch durch Kochen des Cyanids mit 60procent. Schwefelsäure wurde der Körper nicht verändert. Auf Grund dieses Verhaltens

und der Analysenresultate musste angenommen werden, dass der gewonnene Körper Cyanbenzylidenphtalid ist, das von S. Gabriel aus Phtalsäureanhydrid und Benzylcyanid unter Anwendung von Natriumacetat als Condensationsmittel dargestellt worden ist.[1]) Nach diesem Verfahren zur Controle hergestelltes Cyanbenzylidenphtalid unterschied sich von dem aus Phtalsäurediäthylester nach obigem Verfahren gewonnenen nur durch seine etwas bräunliche Färbung; die sonstigen Eigenschaften und das chemische Verhalten beider waren jedoch vollkommen identisch.

Condensation von Ameisensäureäthylester mit Benzylcyanid.

Oxymethylenbenzylcyanid (Phenylcyanoxyäthylen):

$$C_6H_5 . \overset{\overset{CH(OH)}{\|}}{C} . CN$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde etwas mehr als ein Molekül vollständig wasser- und alkoholfreies Natriumäthylat in einem trocknen Kolben mit wasserfreiem Aether überschichtet und in Eiswasser gekühlt, dazu ein Gemisch von einem Molekül über Chlorcalcium getrocknetem Ameisensäureäthylester und ein Molekül Benzylcyanid in kleinen Portionen, unter stetem Umrühren mit einem trocknen Glasstab gefügt. Jedesmal fand ein kurzes Aufkochen des Aethers statt, weshalb während der ganzen Operation gekühlt wurde. Nach kurzer Zeit setzte sich ein weisser Niederschlag ab, der bei richtigem Verlauf der Reaction krystallinische Beschaffenheit haben muss; sonst fällt er flockig aus. Dieser Umstand ist wichtig für die weitere Verarbeitung des Niederschlags. Nach 12stündigem Stehen wurde die überstehende Schicht Aether abgegossen, der Niederschlag mit Petroläther geschüttelt und dann abgesaugt. Fiel der Niederschlag krystallinisch aus, so war es leicht, denselben mittelst guter Saugpumpe trocken zu bekommen, war er aber flockig, so gelang es trotz Tage langem Saugen nicht, die schleimige Masse von der Flüssigkeit zu

[1]) S. Gabriel, Ber. 18, 1264.

befreien. Ausschleudern würde in beiden Fällen wohl am schnellsten zum Ziele führen. Der Niederschlag wurde nun im Exsiccator getrocknet, fein zerrieben und in Wasser gelöst. Zur Entfernung überschüssigen Benzylcyanids wurde mit Aether geschüttelt und nach dem Abheben desselben die klare Flüssigkeit wieder mit Aether versetzt und portionsweise verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction zugegeben. Dabei wurde jedesmal sofort geschüttelt, um den ausgeschiedenen Körper gleich im Aether zu lösen. Der letztere liess, in der Kälte verdunstet, eine weisse Masse zurück. Nach dem Trocknen und Lösen in Alkohol schied sie sich in kleinen, weissen Blättchen vom Schmelzp. 157°—158° aus.

Die Verbindung zeichnet sich, wie ihre Derivate, durch schwere Verbrennbarkeit aus.

Resultat der Analyse:

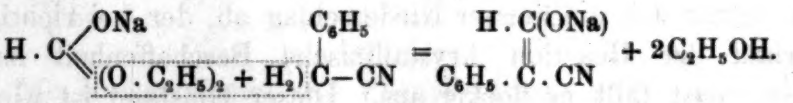
0,1966 Grm. Substanz gaben 0,5366 Grm. CO_2 = 74,43 % C und 0,0888 Grm. H_2O = 5,01 % H.

0,1554 Grm. Substanz gaben bei 16° und 747 Mm. Barometerstand 14,0 Ccm. = 9,88 % N.

	Berechnet für C_9H_7NO:	Gefunden:
C	74,48	74,43 %
H	4,82	5,01 „
N	9,65	9,88 „.

Die Ergebnisse stimmen also auf den erwarteten Körper C_9H_7NO.

Die Bildungsweise der Verbindung kann, wie folgt gedeutet werden:



Der durch Säure freigemachten Verbindung kommt die gleiche Constitution zu, wie ihrem Natriumsalz; es zeigt sich also dasselbe Verhalten, wie bei dem sogenannten Formylessigäther[1]); wir haben es auch hier nicht mit einer Formyl-, sondern mit einer Oxymethylenverbindung zu thun.

Das Oxymethylenbenzylcyanid ist löslich in Alkohol, Benzol, heissem Wasser, unlöslich in Petroläther.

---

[1]) Ber. 20, 2931.

Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, giebt dasselbe erstickend riechende Dämpfe, zeigt jedoch nach dem Erkalten den gleichen Schmelzp. 157°—158°.

Mit Kali- oder Natronlauge, ja selbst mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak zersetzt es sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit, wobei Benzylcyanid und, im ersten Fall, Ammoniak entstehen, dieses durch Zersetzung des Benzylcyanids:

$$CH(OH) = C\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix} + NaOH = C_6H_5 . CH_2 . CN + H . COONa.$$

Die wässrige Lösung des Oxymethylenbenzylcyanids reagirt ziemlich stark sauer.

Mit Metallsalzen giebt es Fällungen; so mit Chlorbarium: einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Mit $CuSO_4$: ein blaues Salz.

Mit stark verdünntem Eisenchlorid in alkoholischer, sowie in wässriger Lösung: eine charakteristische, intensiv blauviolette Färbung. In schwach ammoniakalischer, alkoholischer Lösung mit Silbernitrat erwärmt, giebt es einen Silberspiegel, hat also reducirende Eigenschaften. Um für die Constitution dieser Verbindung sichere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Zersetzung durch Salzsäure.

Einige Gramm Substanz wurden mit der etwa sechsfachen Menge reiner conc. Salzsäure im Rohr eingeschlossen und im Wasserbad einige Stunden lang erhitzt. Da keine Einwirkung stattgefunden hatte, wurde 6—8 Stunden lang auf 130°—140° erhitzt. Es hatten sich weisse Krystalle ausgeschieden. Ausserdem eine braune, amorphe Masse. Der Druck beim Oeffnen des Rohrs war gering. Mittelst Kalkwasser konnte beim Austreiben des Gases durch Erwärmen CO_2 nachgewiesen werden; CO mittelst Palladiumchlorür. Die braune Masse wurde abfiltrirt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie erwies sich als in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Nach dem Auskochen mit Benzol hinterblieb ein gelbes Pulver, das sich bei ca. 270° schwärzte und bei 300° noch nicht geschmolzen war. Es war stickstoffhaltig.

Das Filtrat, in welchem Ammoniak mittelst des Nessler'schen Reagens nachgewiesen war, wurde ausgeäthert. Der Aetherrückstand erwies sich durch den Geruch, seine Löslichkeitsverhältnisse und seinen Schmelzp. 61° als Phenylessigsäure. Ameisensäure, deren Bildung angenommen wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Dieselbe ist wahrscheinlich weiter zerlegt worden, wofür auch der Nachweis von CO spricht.

Die obigen Reactionsprodukte: Phenylessigsäure, Ammoniak, CO erklären sich mit der Annahme, dass der zersetzte Körper Oxymethylenbenzylcyanid sei, leicht durch folgende Gleichungen:

$$CH(OH)=C\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix} + H_2O = H.COOH + C_6H_5.CH_2.CN.$$

$$C_6H_5.CH_2.CN + 2H_2O + HCl = C_6H_5.CH_2.COOH + NH_4Cl.$$

Oxydation des Oxymethylenbenzylcyanids.

2 Grm. Oxymethylenbenzylcyanid wurden in stark verdünnter Natronlauge gelöst und unter Kühlung portionsweise eine Lösung von 3 Grm. Kaliumpermanganat in 50 Grm. Wasser zugegeben. Es schied sich Braunstein aus, und die Flüssigkeit erwärmte sich. Nachdem der Braunstein sich abgesetzt hatte, wurde filtrirt und ein Theil des Filtrats nach dem Uebersättigen mit Essigsäure mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, um etwa gebildete Benzoylameisensäure in Form ihres in Wasser unlöslichen Hydrazons auszufällen.[1]) Ein Niederschlag entstand nicht. Der andere Theil des Filtrats wurde mit conc. Salzsäure übersättigt, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag fiel. Im Filtrat war reichlich Chlorammonium enthalten, ausserdem zeigte es nach einiger Zeit Blausäuregeruch. Der weisse Niederschlag war stickstofffrei, löste sich ziemlich reichlich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol. Seine Lösung reagirte stark sauer, und Alkalien nahmen ihn leicht auf. Diese Eigenschaften, sein Schmelzp. 116°, sowie sein Verhalten gegen

[1]) v. Pechmann hatte durch Oxydation des von W. Wislicenus entdeckten Phenylformylessigesters Benzoylameisensäure erhalten, welche er mittelst Phenylhydrazin nachwies. Ber. 25, 1045.

Eisenchlorid machten es wahrscheinlich, dass derselbe Benzoësäure sei.

Diese Vermuthung wurde durch die Analyse bestätigt.

Resultat der Analyse:

0,1202 Grm. Substanz gaben 0,3013 Grm. CO_2 = 68,36 % C und 0,0588 Grm. H_2O = 5,35 % H.

	Berechnet für $C_7H_6O_2$:	Gefunden:
C	68,73	68,36 %
H	4,91	5,35 „ .

Die Oxydation vollzieht sich wahrscheinlich so, dass zunächst Spaltung des Cyanids unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Benzoylcyanid stattfindet.

$$\begin{matrix} CH(OH) \\ \| \\ C \cdot C_6H_5 \cdot CN \end{matrix} + O_3 = CO_2 + H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \cdot CN. \end{matrix}$$

Das Benzoylcyanid wird weiter in Cyannatrium und benzoësaures Natrium zerlegt. Dieses Verhalten entspricht dem des sogenannten Formylcamphers, von welchem Claisen[1]) nachgewiesen hat, dass er bei der Oxydation nicht Camphocarbonsäure liefert, sondern dass der Complex CH(OH) durch Sauerstoff ersetzt wird.

Verhalten des Oxymethylenbenzylcyanids gegen Ammoniakgas.

Darstellung des Diphenylcyanvinylamins,

$$NH\begin{matrix} \diagup CH = C\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} \\ \diagdown CH = C\begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

Dieser Versuch wurde angestellt in der Absicht, aus dem vermutheten Formylbenzylcyanid: $C_6H_5CH(CHO)CN$, das entsprechende Imid: $C_6H_5CH(CHNH) \cdot CN$ zu gewinnen.

Einige Gramm desselben wurden in einem U-Rohr im Oelbad geschmolzen, auf ca. 160° erhitzt und dann gut getrocknetes Ammoniak darüber geleitet. Nach dem Erkalten wurde eine bräunliche Masse erhalten, aus deren Lösung in

[1]) Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. W. 20, 464.

wenig heissem, absolutem Alkohol sich nach einiger Zeit schöne goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 175° ausschieden. Dieselben sind löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Eisessig.

Resultat der Analyse:

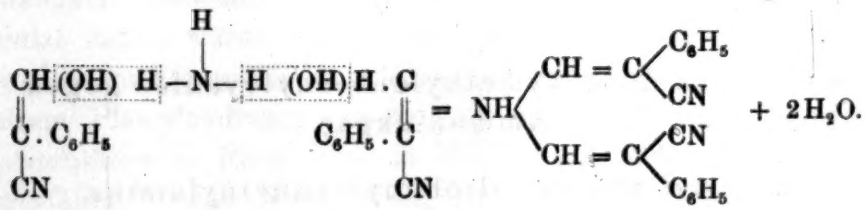
0,1091 Grm. Substanz gaben 0,3180 Grm. CO_2 = 79,49% C und 0,0488 Grm. H_2O = 4,96% H.

0,1442 Grm. Substanz gaben bei 19° und 750 Mm. Barometerstand 20,0 Ccm. = 15,73% N.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3$:	Gefunden:
C	79,77	79,49 %
H	4,79	4,96 „
N	15,54	15,73 „.

Die Ergebnisse stimmen weder auf das erwartete und oben erwähnte Dinitril, welchem 75,00% C und 5,55% H entsprechen, noch auf ein durch Addition gebildetes Aldehydammoniak mit 66,66% C und 6,17% H.

Vielmehr muss angenommen werden, dass die Reaction in anderer Weise verlaufen ist, nämlich dass 2 Mol. des Ausgangsproduktes mit 1 Mol. NH_3 unter Austritt von 2 Mol. Wasser in Wechselwirkung getreten sind:



Dies Ergebniss spricht also zu Gunsten der Auffassung, dass der Ausgangskörper Oxymethylenbenzylcyanid ist.

Das Imid löst sich in viel Alkali mit intensiv gelber Farbe, zeigt also saure Eigenschaft. Bei Zusatz von Säure tritt Entfärbung ein. Wird wieder Alkali im Ueberschuss zugesetzt, so stellt sich die gelbe Farbe wieder ein.

Beim Erhitzen der Verbindung mit mässig conc. Kalilauge tritt zuerst Geruch nach Benzylcyanid, dann nach Ammoniak auf. Aehnlich verhält sie sich beim Schmelzen mit Kalihydrat, nur dass hierbei noch der Geruch nach Isonitril bemerkbar wird.

Mit alkoholischem Kali mehrere Stunden lang gekocht, entwickelte das Imid Ammoniak unter Bildung von etwas Phenylessigsäure.

Nun wurde die in etwas Alkohol gelöste Verbindung mit viel, mässig verdünnter, reiner Salzsäure gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Nach dem Filtriren von kleinen Mengen eines abgeschiedenen braunen Oels und Verdünnen mit Wasser, schieden sich weisse Nädelchen aus, welche, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzp. 158° zeigten, also den gleichen wie das Oxymethylenbenzylcyanid.

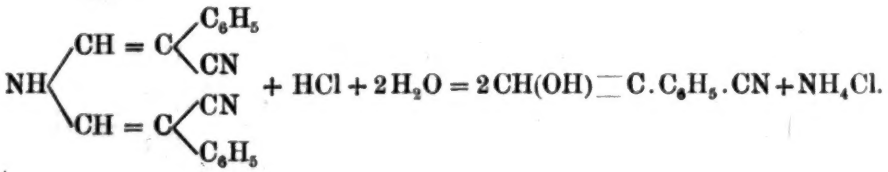
Die Rückbildung des Oxymethylenbenzylcyanids wurde bestätigt durch die

N-Bestimmung:

0,1336 Grm. Substanz gaben bei 12° und 734 Mm. Barometerstand 11,9 Ccm. = 9,85% N.

	Berechnet für C_9H_7NO:	Gefunden:
N	9,65	9,85 %.

Dieser Vorgang beruht auf der Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak:



$$+ HCl + 2H_2O = 2CH(OH)\text{—}C.C_6H_5.CN + NH_4Cl.$$

Verschiedene Versuche, ein Benzoyl- oder Acetylderivat des Imidkörpers darzustellen, blieben erfolglos.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Imidverbindung in Alkohol gelöst, neutralisirt und ein kleiner Ueberschuss von Ammoniak zugegeben. Beim Versetzen der Lösung mit filtrirter Silbernitratlösung fiel ein gelber, rasch dunkler werdender Niederschlag aus, der sofort abgesaugt, ausgewaschen und dann im dunklen Exsiccator längere Zeit getrocknet wurde.

Resultat der Analyse:

1. 0,1402 Grm. Substanz gaben 0,0540 Grm. = 38,50% Ag.
2. 0,1298 Grm. Substanz gaben 0,0506 Grm. = 38,90% Ag.

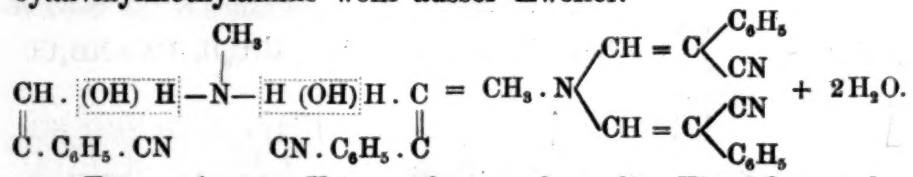
	Berechnet für $C_{18}H_{12}AgN_2$:	Gefunden: 1.	2.
Ag	28,57	38,50	38,90 %.

Ein Silbersalz der Imidverbindung kann, nach dem Silbergehalt zu schliessen, nicht entstanden sein.[1])

Um zn prüfen, ob primäre Amine, ähnlich dem Ammoniak, auf das Oxymethylenbenzylcyanid reagiren, wurde die Einwirkung des Methylamins auf dasselbe untersucht.

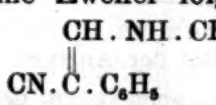
Zu diesem Zwecke wurde in gleicher Weise wie bei der Darstellung von Diphenylcyanvinylamin das aus salzsaurem Methylamin und Kalk entwickelte Methylamingas durch geschmolzenes Oxymethylenbenzylcyanid geleitet. Die nach dem Erkalten erhaltene bräunliche Masse wurde zunächst durch Waschen mit kleinen Mengen von Benzol gereinigt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass trotz längerem Ueberleiten des Gases keine vollständige Umsetzung stattgefunden hatte. Doch liess sich eine Trennung von dem unveränderten Oxymethylenbenzylcyanid in Folge der Leichtlöslichkeit desselben in Alkohol gut bewerkstelligen. Es wurden so schöne, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 88°—89° erhalten, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich waren.

Obgleich von dieser Verbindung keine genau stimmende Analyse erhalten wurde, steht doch die Bildung des Diphenylcyanvinylmethylamins wohl ausser Zweifel:



Zur weiteren Untersuchung über die Einwirkung des Methylamins auf Oxymethylenbenzylcyanid wurde zu der alkoholischen Lösung des letzteren die äquimolekulare Menge salzsauren Methylamins, in Wasser gelöst, zugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Nadeln vom Schmelzp. 73°—75° aus, welche in Alkohol und Benzol löslich, in Petroläther unlöslich sind.

Denselben ist ohne Zweifel folgende Constitution zuzuschreiben:



[1]) Der Vermuthung, es könne sich an das Silbersalz noch $AgNO_3$ angelagert haben, welcher Verbindung $C_{18}H_{12}AgN_3 . AgNO_3$ 39,04 % Ag entsprechen würden, steht gegenüber, dass Salpetersäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Anilidomethylenbenzylcyanid, $C_6H_5 . C(CN) = CH . NH . C_6H_5$.

Zu der Lösung des Cyanids in absolutem Alkohol wurde die äquimolekulare Menge Anilin gegeben und wenige Minuten lang erwärmt. Nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Aus der Lösung desselben in ziemlich viel Alkohol schieden sich gelblichweisse Nädelchen vom Schmelzp. 155°—156° aus. Dieselben sind in heissem absolutem Alkohol und Benzol löslich.

Bei Anwendung von 1 Mol. Anilin auf 2 Mol. Oxymethylenbenzylcyanid wurde dieselbe Verbindung erhalten.

Resultat der Analyse:

0,1243 Grm. Substanz gaben 0,3732 Grm. CO_2 = 81,88 % C und 0,0652 Grm. H_2O = 5,83 % H.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$:	Gefunden:
C	81,81	81,88 %
H	5,45	5,83 „ .

Durch Kochen mit Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. Mit Fe_2Cl_6 giebt es eine gelbe Fällung. Anilin setzte sich mit demselben nicht um.

Zur Darstellung des Nitrosoderivates wurde das Anilidomethylenbenzylcyanid in Eisessig gelöst und unter guter Kühlung langsam eine Lösung der äquimolekularen Menge Natriumnitrits zugegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Nädelchen aus, welche gleich abgesaugt und getrocknet wurden. Sie färbten sich leicht, namentlich an der Luft etwas röthlich. Ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen konnten sie nicht umkrystallisirt werden. Sie schmolzen bei 51° unter Aufschäumen. Ausserdem wurde ein röthlicher Körper erhalten, welcher, in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt, bei 90° zusammenschrumpfte und bei 107°—110° schmolz.

In verdünntem Alkali lösen sie sich beim Erhitzen mit zuerst kirschrother, dann braunrother Farbe.

N-Bestimmung der gelben Verbindung vom Schmelzp. 51°.

0,1077 Grm. Substanz gaben bei 8° und 744 Mm. Barometerstand 21,5 Ccm. N.

Dieser Gehalt an Stickstoff entspricht nicht dem des erwarteten Nitrosoderivates, welches 16,86% Stickstoff enthält, während 23,05% gefunden sind.

Benzoyloxymethylenbenzylcyanid, $C_6H_5C(CN)=CH.O.CO.C_6H_5$.

Es wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode in einem Schütteltrichter eine Lösung des Oxymethylenbenzylcyanids in überschüssiger Natronlauge unter allmählichem Zusatz der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid unter Abkühlen so lange geschüttelt, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden war, und sich eine feste Masse abgeschieden hatte. Dann wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und verdunstet. Der Rückstand wurde zuerst mit Petroläther ausgekocht, dann in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Es wurden so schöne, lange, weisse Nadeln vom Schmelzp. 116°—117° erhalten. Die Analyse, welche wegen Schwerverbrennlichkeit im geschlossenen Rohr und bei mehrstündigem Ueberleiten von Sauerstoff ausgeführt wurde, ergab folgende Werthe.

Resultat der Analyse:

0,1409 Grm. Substanz gaben 0,3957 Grm. CO_2 = 76,60% C und 0,0600 Grm. H_2O = 4,73% H.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
C	77,10	76,60%
H	4,41	4,73 „.

Das Benzoylderivat ist in Alkali unlöslich. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Fe_2Cl_6 Gelbfärbung.

Einwirkung von PCl_5 auf Oxymethylenbenzylcyanid.

Zur weiteren Prüfung, ob die für das Oxymethylenbenzylcyanid angenommene Constitution richtig ist, wurde die obengenannte Einwirkung untersucht.

Zu diesem Zweck wurden 3 Grm. der Verbindung mit 5 Grm. PCl_5 gemischt im Oelbad langsam erwärmt. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt. Bei 90° begann ein Aufschäumen und Flüssigwerden der Masse unter starker Salzsäureentwicklung. Nach längerem Erhitzen auf

ca. 130° und nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer bräunlichgelben Masse. Dieselbe wurde zunächst mit heissem Petroläther gewaschen, dann in wenig heissem Benzol gelöst und unter Zusatz von wenig Petroläther erkalten gelassen. Oder die mit Petroläther gereinigte Masse wurde mehrere Male aus viel heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. In beiden Fällen wurden weisse, filzige Nadeln erhalten, welche gegen 182° zusammenzusintern begannen und bei 186° —187° schmolzen. Sie sind schwer löslich in absolutem Alkohol, löslich in Benzol. Ihre Lösung in verdünntem Alkohol zeigt blauviolette Fluorescenz.

Da sich ergab, dass das Produkt frei von Chlor war, so musste die Reaction weiter gegangen sein.

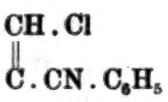
Resultat der Analyse:

0,1008 Grm. Substanz gaben 0,3133 Grm. CO_2 = 84,76 % C und 0,0385 Grm. H_2O = 4,25 % H.

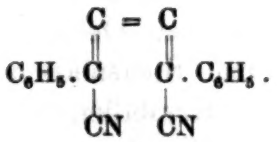
0,1550 Grm. Substanz gaben bei 12° und 752 Mm. Barometerstand 14,40 Ccm. = 10,89 % N.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	85,04	84,76 %
H	3,93	4,25 „
N	11,02	10,89 „.

Aus diesen Werthen kann der Schluss gezogen werden dass die muthmasslich zuerst gebildete Verbindung:



HCl abgespalten hat. Dem Produkt wird vermuthlich das doppelte Molekulargewicht zukommen, vielleicht gemäss der Formel:



Weitere Untersuchungen, so Oxydations- und namentlich Reductionsversuche, die resultatlos verliefen, brachten keine Aufklärung betreffs dieser Annahme.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxymethylenbenzylcyanid.

Zu der alkoholischen Lösung des Oxymethylenkörpers wurde die molekulare Menge salzsauren Hydroxylamins in wässriger Lösung zugesetzt und etwas erwärmt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Nadeln oder breite Tafeln aus vom Schmelzp. 98°. Dieselben lösen sich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Resultat der Analyse:

0,1373 Grm. Substanz gaben 0,3377 Grm. CO_2 = 67,08% C und 0,0667 Grm. H_2O = 5,40% H.

0,0730 Grm. Substanz gaben bei 21° und 744 Mm. Barometerstand 11,8 Ccm. = 17,90% N.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden:
C	67,50	67,08 %
H	5,00	5,40 „
N	17,50	17,90 „.

Nach dem Erhitzen der Verbindung mit conc. Salzsäure, Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser reducirte das Filtrat Silbernitratlösung. Dies beruht auf der Abspaltung von Hydroxylamin. Es liegt also wohl eine Oxyamidoverbindung vor von der Formel:

$$\begin{matrix} CH\,.\,N(OH)H \\ \| \\ C\,.\,C_6H_5\,.\,CN \end{matrix}$$

Ausserdem wurde Ammoniak mittelst Nessler's Reagens nachgewiesen. Die gleichzeitige Bildung von Phenylessigsäure erklärt auch die Entstehung von Ammoniak.

Zur Veresterung des Oxymethylenbenzylcyanids wurde in die methylalkoholische Lösung desselben Salzsäuregas geleitet, nach 12stündigem Stehen der Alkohol abgedunstet, mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Stehenlassen wurde eine ganz geringe Menge von weissen Krystallen bemerkt, welche nach dem Absaugen des Oels und Waschen mit Aether den Schmelzp. 90° zeigten. Derselbe ist aber nicht scharf, da die Krystalle ihrer geringen Quantität wegen nicht umkrystallisirt werden konnten. Das Oel liess beim Erhitzen mit Alkali den Geruch von Benzylcyanid erkennen.

In gleicher Weise wurde die Veresterung in äthylalkoholischer Lösung vorgenommen. Das Produkt war ein gelber, amorpher, stickstoffhaltiger Körper, welcher beim Erhitzen mit Alkali roth wurde. In Benzol gelöst fiel er auf Zusatz von Petroläther kleinkrystallinisch aus.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes des Oxymethylenbenzylcyanids wurde so lange mit einer wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt, als noch ein canariengelber Niederschlag fiel. Darauf wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Aus der heissen, absolut alkoholischen Lösung schieden sich rasch schöne canariengelbe Nädelchen vom Schmelzp. 147°—148° ab. Dieselben sind löslich in Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit conc. Salzsäure verändern sie sich nicht, in Alkali sind sie etwas löslich. Sie wurden nicht näher untersucht.

Cyanbenzylmethylketon (Acetobenzylcyanid), $C_6H_5CH(CN).COCH_3$.

Die Synthese dieses Körpers aus 1 Mol. Essigäther und 1 Mol. Benzylcyanid mittelst 1 Mol. Natriumäthylat wurde nach den angeführten Methoden erreicht; man erhielt das Condensationsprodukt aus stark verdünntem Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzp. 89°—90°. Sie sind sehr leicht in Alkohol und Benzol, schwer in heissem Wasser löslich.

Resultat der Analyse:

0,1084 Grm. Substanz gaben 0,2988 Grm. CO_2 = 75,17% C und 0,0596 Grm. H_2O = 6,06% H.

0,1546 Grm. Substanz gaben bei 20° und 752 Mm. Baromerstand 12 Ccm. = 8,78% N.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$:	Gefunden:
C	75,47	75,17 %
H	5,66	6,06 „
N	8,80	8,78 „.

Der Körper löst sich in Alkalien; nach kurzem Stehen mit denselben tritt Geruch nach Benzylcyanid auf. Er verhält sich also hierbei wie das Oxymethylenbenzylcyanid und andere auf ähnliche Weise erhaltene Cyanbenzylderivate. Mit Fe_2Cl_6 giebt er eine grüne Färbung.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetobenzylcyanid.

Die alkoholische Lösung dss Acetobenzylcyanids wurde mit der wässrigen Lösung der molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt und nur schwach erwärmt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Nadeln vom Schmelzp. 112° —113° aus. Löslich in Alkohol und Benzol.

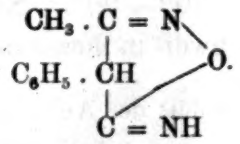
Resultat der Analyse:

0,1510 Grm. Substanz gaben 0,3804 Grm. CO_2 = 68,70% C und 0,0801 Grm. H_2O = 5,89% H.

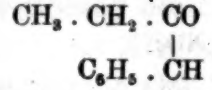
0,1456 Grm. Substanz gaben bei 21° und 752 Mm. Barometerstand 21,1 Ccm. = 16,29% N.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	68,96	68,70 %
H	5,74	5,89 „
N	16,09	16,29 „.

Diese Werthe stimmen auf die erwartete Verbindung. Wird dieselbe mit conc. Salzsäure gekocht, eingedampft und mit Wasser aufgenommen, so kann im Filtrat Ammoniak, aber kein Hydroxylamin nachgewiesen werden. Es liegt somit nach Analogie mit den anderen, ähnlichen Körpern das Methylphenylisoxazolonimid vor:



Cyanbenzyläthylketon,



In eine Mischung von 10,2 Grm. Propionsäureester und 11,7 Grm. Benzylcyanid wurden 6,8 Grm. Natriumäthylat eingetragen; nach tüchtigem Schütteln wurde auf dem Wasserbad längere Zeit erhitzt, bis sich eine gleichmässig dunkelbraune, dicke Flüssigkeit gebildet hatte, welche beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte. Nach 12stündigem Stehen wurde dieselbe in der oben beschriebenen Weise verarbeitet. Die aus

dem ätherischen Auszug erhaltene Masse krystallisirte aus Alkohol in wasserhellen, harten Täfelchen vom Schmelzp. 58°. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Resultat der Analyse:

0,1444 Grm. Substanz gaben 0,4022 Grm. CO_2 = 75,97 % C und 0,0865 Grm. H_2O = 6,70 % H.

0,1419 Grm. Substanz gaben bei 19° und 762 Mm. Barometerstand 10,2 Ccm. = 8,27 % N.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO$:	Gefunden:
C	76,30	75,97 %
H	6,35	6,70 „
N	8,09	8,27 „.

Die Umsetzung ist demnach in der gleichen Weise wie bei den zuvor angeführten Fällen eingetreten. Auch dieser Körper zersetzt sich rasch in Berührung mit alkalischen Lösungen.

Darstellung von Aethylphenylisoxazolonimid.

Zu der alkoholischen Lösung des Cyanbenzyläthylketons wurde die wässrige Lösung der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins gegeben und Na_2CO_3 bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt. Beim Erwärmen trübte sich das Gemenge. Nach Zusatz von so viel Alkohol, dass die Trübung in der Wärme verschwand, wurde erkalten gelassen. Es schieden sich weisse Nädelchen vom Schmelzp. 70°—71° aus. Dieselben sind löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Resultat der Analyse:

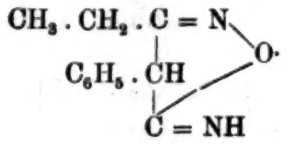
0,1304 Grm. Substanz gaben 0,3362 Grm. CO_2 = 70,31 % C und 0,0798 Grm. H_2O = 6,79 % H.

0,0992 Grm. Substanz gaben bei 17,5° und 761,5 Mm. Barometerstand 13,00 Ccm. = 15,18 % N.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	70,21	70,31 %
H	6,38	6,79 „
N	14,88	15,18 „.

Nach dem Zersetzen der Verbindung mit conc. Salzsäure konnte nur Ammoniak nachgewiesen werden. Hier

liegt also auch ein Isomeres dns Oxims, das Propylphenylisoxazolonimid vor:



Cyanbenzylpropylketon.

In ein Gemisch der molekularen Mengen von Buttersäureäthylester und Benzylcyanid wurde die entsprechende Menge trocknen Natriumäthylats eingetragen und auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Menge krystallinisch. Dieselbe wurde in der vorbeschriebenen Weise verarbeitet. Der Rückstand des ätherischen Auszugs war ein braunes Oel, das, getrocknet, auch nach langem Stehen nicht fest wurde und intensiven Geruch nach Buttersäure wahrnehmen liess.

Zur weiteren Untersuchung wurde dieses Oel in etwas Alkohol gelöst und eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zugegeben. Nach dem Neutralisiren mit Na_2CO_3 krystallisirten sehöne, lange, weisse Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 107°—108° zeigten. Sie sind löslich in Alkohol und Benzol.

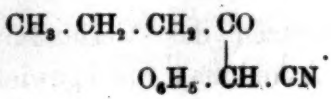
Resultat der Analyse.

0,1319 Grm. Substanz gaben 0,3446 Grm. CO_2 = 71,25% C und 0,0845 Grm. H_2O = 7,11% H.

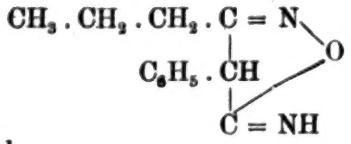
0,1054 Grm Substanz gaben bei 17° und 755 Mm. Barometerstand 13,4 Ccm. = 14,18% N.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	71,28	71,25 %
H	6,93	7,11 „
N	13,86	14,18 „.

Diese Zahlen stimmen auf eine Verbindung von der Zusammensetzung des Oxims von Butyrylbenzylcyanid. Es kann demzufolge angenommen werden, dass das oben genannte Oel das Butyrylbenzylcyanid oder Propylcyanbenzylketon ist:



Das Oxim giebt nach dem Behandeln mit conc. Salzsäure nur Ammoniakreaction, so dass es als Propylphenylisoxazolonimid:



betrachtet werden kann.

Cinnamylbenzylcyanid.

Zur Darstellung wurde zu dem mit Aether überschichteten Natriumäthylat ein Gemisch von molekularen Mengen Zimmtsäureester und Benzylcyanid gegeben. Da Erwärmung eintrat, wurde gekühlt. Die sich bildende weisse Masse wurde, wie beschrieben, weiter verarbeitet. Der Rückstand aus dem Aetherauszug bildete eine nicht ganz fest werdende weisse, klebrige Masse, welche, in heissem Benzol gelöst, auf Zusatz von Petroläther sich in kleinen, filzigen Nadeln vom Schmelzp. 162°—163° ausschied. Dieselben lösen sich in Alkohol, Benzol, heissem Petroläther. Mit Fe_2Cl_6: goldgelbe Färbung, in der Wärme rothbraun.

Resultat der Analyse:

1. 0,1365 Grm. Substanz gaben 0,3850 Grm. CO_2 = 76,92 % C und 0,0740 Grm. H_2O = 6,00 % H.

2. 0,1145 Grm. Substanz gaben 0,3217 Grm. CO_2 = 76,62 % C und 0,0599 Grm. H_2O = 5,81 % H.

0,1702 Grm. Substanz gaben bei 10° und 745 Mm. Barometerstand 8,0 Ccm. = 5,42 % N.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO+H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,98	76,92	76,62 %
H	5,66	6,00	5,81 „
N	5,20	—	5,42 „.

Der erwarteten Verbindung $C_{17}H_{13}NO$ entsprechen

82,59 % C, 5,26 % H und 5,66 % N,

also enthält der vorliegende Körper 1 Mol. Wasser. Ob dieses in die chemische Zusammensetzung des erwarteten Cinnamylbenzylcyanids:

$$C_6H_5 . CH = CH . CO$$
$$\quad\quad\quad

dem Wasserbad erwärmt, bis sich das Natriumäthylat zu einer schwarzbraunen, dicken Flüssigkeit löste. Dieselbe wurde, wie zuvor beschrieben, weiter verarbeitet. Die alkoholische Lösung des Aetherrückstandes schied kleine, weisse Krystalle vom Schmelzp. 85°—86° aus, welche sich fest an die Glaswandung ansetzten. Dieselben lösen sich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Resultat der Analyse:

0,1360 Grm. Substanz gaben 0,4065 Grm. CO_2 = 81,51 % C und 0,0697 Grm. H_2O = 5,69 % H.

0,1546 Grm. Substanz gaben bei 17,5° und 749 Mm. Barometerstand 8 Ccm. = 5,92 % N.

0,1860 Grm. Substanz gaben 0,5569 Grm. CO_2 u. 0,1008 Grm. H_2O.

0,2158 Grm. Substanz lieferten bei 13° u. 742 Mm. Luftdruck 11,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO$:	Gefunden: 1.	2.
C	81,70	81,51	81,65 %
H	5,53	5,69	6,02 „
N	5,95	5,92	6,19 „.

Diese Werthe, sowie das Verhalten der Verbindung ergaben, dass die Reaction in der erwarteten Weise verlaufen war, und sich Phenacetobenzylcyanid gebildet hatte.

In Folge des acidificirenden Einflusses der Cyan-, Phenyl- und Ketongruppe ist der Methinwasserstoff durch Metalle ersetzbar. Das Cyandibenzylketon besitzt also saure Eigenschaften. Es löst sich in ätzenden Alkalien und in einer Lösung von kohlensaurem Natron, erleidet aber nach kurzem Stehen mit denselben schon in der Kälte Zersetzung, die durch den Geruch nach Benzylcyanid angezeigt wird.

Beim Erwärmen entwickelt sich Ammoniak, indem das Cyanid die bekannte Zersetzung erfährt.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten gegen Alkalien zeigt das Cyandibenzylketon ziemliche Beständigkeit gegen conc. Salzsäure, von welcher es erst bei höherer Temperatur angegriffen wird.

Ein Theil des Cyandibenzylketons wurde im Rohr mit conc. HCl auf ca. 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs wurde ziemlich starker Druck bemerkt. Das Gas wurde als

CO_2 erkannt. Es hatte sich ein braunes Oel abgeschieden. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Es wurde aber auch bei längerem Stehen nicht fest. Da es muthmasslich Dibenzylketon war, wurde es in etwas Alkohol gelöst und Phenylhydrazin zugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Nadeln aus, welche nach dem Auswaschen mit Aether aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 121° zeigten, übereinstimmend mit dem des Dibenzylhydrazons. Die Spaltung durch Salzsäure lässt sich auf folgende Weise erklären:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 . CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad C_6H_5 . CH . CN \end{array} + 2H_2O + HCl = NH_4Cl +$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 . CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad C_6H_5 . CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad COOH \end{array} = (C_6H_5 . CH_2)_2 . CO + CO_2.$$

Reductionsversuche mit Phenacetobenzylcyanid.

Sowohl die Reduction in alkoholischer Lösung mittelst metallischen Natriums, wie die in wässrigätherischer Lösung mittelst Natriumamalgams führten zu Substanzen, welche sich durch ihren Schmelzp. 68°—71°, die Abwesenheit von Natrium, ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihren Geruch als Phenylessigsäure documentirten.

Einwirkung von Ammoniakgas auf Phenacetobenzylcyanid.

Von der Annahme geleitet, dass sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenacetobenzylcyanid das Dibenzylcyanid bilden sollte, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 . C \\ \qquad\quad | \\ CN . CH . C_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} O + H_2 . \\ \\ \end{array} \begin{array}{l} NH \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 . C = NH \\ \qquad\quad | \\ CN . CH . C_6H_5 \end{array} + H_2O,$$

wurden einige Gramm des Ketons in einem U-Rohr im Oelbad geschmolzen und gut getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Die Temperatur wurde während des Einleitens auf ca. 170° erhalten, damit das gebildete Wasser sich schneller verflüchtigen

konnte. Nach etwa $^1/_2$stündigem Einleiten wurde die Röhre herausgenommen. Der Inhalt erstarrte zu einer wachsähnlichen Masse, aus welcher sich nach längerem Stehen eine kleine Menge von Krystallen abschied, welche den Schmelzp. 60°—65° zeigten. Sie konnten der äusserst geringen Quantität halber nicht näher untersucht werden. Der andere Theil wurde in Benzol gelöst, schied sich aber beim Verdunsten oder auf Zusatz von Petroläther wieder in gleichem Zustande aus. Beim Lösen in 90procent. Alkohol trat starker Geruch nach NH_3 und HCN auf. Auch so waren keine Krystalle zu erhalten. Schliesslich wurde die alkoholische Lösung des Produktes mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht, Alkohol bis zur Klärung zugegeben und stehen gelassen. Nach einigen Tagen schieden sich weisse, tafelförmige Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 104°—107° zeigten. Den gleichen Schmelzpunkt hat der aus Phenacetobenzylcyanid und salzsaurem Hydroxylamin erhaltene Körper, welcher weiter unten beschrieben ist. Da nun die als Reactionsprodukt dieses Versuchs erwartete Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$, wie O. Probst[1]) gezeigt hat, mit salzsaurem Hydroxylamin ein Produkt vom Schmelzp. 107° giebt, so kann angenommen werden, dass die wachsartige Masse im wesentlichen aus Dibenzylcyanid bestanden hat.

Es liess sich erwarten, dass das Phenacetobenzylcyanid als Keton mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin bestimmte Produkte liefern würde, welche auch erhalten wurden.

Darstellung von Benzylphenylisoxazolonimid.

Zu der Lösung des obigen Ketons in Alkohol wurde die molekulare Menge von in Wasser gelöstem salzsaurem Hydroxylamin gegeben und auf dem Wasserbad etwas erwärmt. Bei eintretender Trübung wurde absoluter Alkohol bis zur klaren Lösung zugegeben und stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle von zum Theil ziemlicher Länge aus, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 107°—108° zeigten.

---

[1]) O. Probst, welcher im Laboratorium des Hrn. Prof. E. v. Meyer das Dibenzyleyanid $C_{16}H_{14}N_2$ aus Benzylcyanid durch Condensation mittelst fein vertheilten, metallischen Na darstellte, gelang es trotz vielfacher Versuche auch nicht, es in fester Form zu erhalten.

Resultat der Analyse:

0,1242 Grm. Substanz gaben 0,3486 Grm. CO_2 = 76,54 % C und 0,0662 Grm. H_2O = 5,91 % H.

0,1546 Grm. Substanz gaben bei 8° und 749 Mm. Barometerstand 14,7 Ccm. = 11,31 % N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	76,80	76,54 %
H	5,60	5,91 „
N	11,20	11,31 „ .

Wird die Verbindung mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt, so wird reichlich Ammoniak aber kein Hydroxylamin abgespalten.

In die ätherische Lösung des Hydroxylaminderivates wurde trockne gasförmige Salzsäure eingeleitet. Sofort fiel ein weisser Niederschlag, welcher rasch abgesaugt und seiner leichten Zersetzlichkeit wegen sofort im Exsiccator getrocknet wurde.

Resultat der Chlorbestimmung:

0,1198 Grm. Substanz gaben 0,0608 Grm. AgCl, dies entspricht 0,015041 Grm. Cl, somit

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2OCl$:	Gefunden:
Cl	12,39	12,55 %.

Burns[1]) hat nachgewiesen, dass die entsprechenden wahren Oxime unter den angegebenen Bedingungen kein salzsaures Salz bilden. Es dürfte also der Umstand, dass als Spaltungsprodukt mit Salzsäure kein Hydroxylamin nachzuweisen war, sowie die Bildung des salzsauren Salzes als Bestätigung für obige Annahme, dass ein Isoxazolonabkömmling vorliegt, gelten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacetobenzylcyanid,

$$C_6H_5 . CH_2 . C = N . NH . C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

gesetzt. Nach mehreren Stunden schieden sich kleine Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren bei 119°—120° schmolzen. Dieselben lösen sich in Alkohol und Eisessig.

Sie färben sich am Lichte, auch unter Verschluss leicht gelb, ohne eine wesentliche Zersetzung zu erleiden.

Resultat der Analyse:

0,1410 Grm. Substanz gaben 0,4194 Grm. CO_2 = 81,12% C und 0,0804 Grm. H_2O = 6,33% H.

0,1426 Grm. Substanz gaben bei 12° und 754 Mm. Barometerstand 15,8 Ccm. = 13,01% N.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden:
C	81,23	81,12 %
H	5,81	6,33 „
N	12,95	13,04 „.

Ob auch hier, was sehr wahrscheinlich, eine dem Hydrazon isomere Verbindung entstanden ist, bleibe dahingestellt.

Phenacetophenylessigsäuremethylester.

Die methylalkoholische Lösung des Phenacetobenzylcyanids, mit Salzsäuregas gesättigt, wurde 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abdunsten auf dem Wasserbad wurde nach dem Versetzen mit Wasser ein bräunliches Oel erhalten, welches bald fest wurde. Aus Benzol und Petroläther wurden glänzende, weisse Nädelchen vom Schmelzp. 66°—67° erhalten, die stickstofffrei waren.

Resultat der Analyse:

0,1470 Grm. Substanz gaben 0,4089 Grm. CO_2 = 75,86% C und 0,0860 Grm. H_2O = 6,47% H.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C	76,01	75,86 %
H	5,97	6,47 „.

Die Zusammensetzung desselben entspricht also dem erwarteten Methylester:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO$$
$$\vert$$
$$C_6H_5 . CH . COOCH_3$$

Er ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in kaltem Petroläther.

In gleicher Weise wurde der Aethylester dieser β-Ketonsäure dargestellt.

Derselbe bildet weisse Nadeln vom Schmelzp. 77°—78°. Er wurde schon früher erhalten, z. B. bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Essigäther und Phenylessigsäureester[1]), wobei also nur der letztere mit Natriumäthylat in Reaction getreten war; ferner bei dem erwähnten Versuch, Phenylessigester mit Acetonitril mittelst Natriumäthylats zu condensiren.

Durch Zersetzung der Ester mit KOH, resp. HCl wurde, wie zu erwarten stand, Phenylessigsäure erhalten.

Phenacetophenylessigsäureamid.

Das Amid der Phenacetobenzylessigsäure konnte weder aus obigen Estern noch durch Eintragen des Phenacetobenzylcyanids in kalte oder erhitzte H_2SO_4 erhalten werden, dagegen durch Einleiten von Salzsäuregas in die Eisessiglösung des Phenacetobenzylcyanids. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein weisser, amorpher Niederschlag, der sich aus viel heissem, absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Schuppen ausschied, welche beim Absaugen eine seideglänzende, zusammenhängende Masse bildeten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigten sie den Schmelzp. 162°—164°.

Resultat der Analyse:

0,1100 Grm. Substanz gaben 0,3048 Grm. CO_2 = 75,57% C und 0,0598 Grm. H_2O = 6,04% H.

0,1418 Grm. Substanz gaben bei 16° und 760 Mm. Barometerstand 7,2 Ccm. = 5,91% N.

	Berechnet für $N_{16}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
C	75,88	75,57 %
H	5,92	6,04 „
N	5,53	5,91 „.

Das erhaltene Produkt entspricht also der Formel:

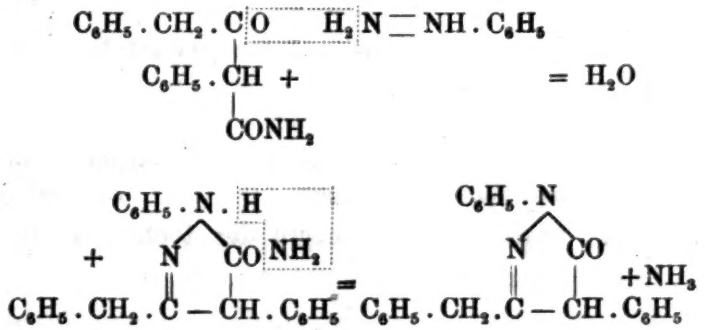
$$C_6H_5 . CH_2 . CO$$
$$\vert$$
$$C_6H_5 . CH . CONH_2$$

Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. — In der Kälte in Alkali, wie in Säuren unlöslich. — Beim

[1]) Neubauer, Inaug.-Dissert. 1888.

Kochen mit KOH tritt Lösung ein, beim Uebersättigen mit HCl und Ausziehen mit Aether wurde Phenylessigsäure von dem intensiven Geruch und dem Schmelzp. 75° erhalten.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Ketonsäureester bilden sich, wie nachgewiesen, unter Abspaltung von Alkohol Derivate des Pyrazolons. In der Erwartung, es werde sich bei der Behandlung des β-Ketonsäureamids, $C_{16}H_{15}NO_2$, eine ähnliche Reaction vollziehen unter Austritt von Wasser und NH_3:



wurde das Säureamid in alkoholischer Lösung mit einer filtrirten Lösung der molekularen Menge essigsauren Phenylhydrazins ca. 20 Minuten lang erwärmt, darauf erkalten gelassen, Wasser bis zur schwachen Trübung zugesetzt, wieder erwärmt, bis die Flüssigkeit klar wurde und dann stehen gelassen. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus, welcher, mit etwas Aether ausgewaschen, mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sich in kleinen, weissen, glänzenden Nädelchen ausschied. Dieselben bräunten sich bei 215°, fingen bei 218° an zusammenzusintern und waren bei 227° geschmolzen. Da von dieser Substanz keine übereinstimmenden Analysen erhalten werden konnten, wurde der oben beschriebene Versuch in Eisessiglösung angestellt. Die hierbei erhaltenen Nädelchen zeigten beim Schmelzen das gleiche Verhalten, nur waren sie bei 228° geschmolzen.

In Natronlauge war die aus Alkohol erhaltene Verbindung in der Kälte und beim Erhitzen so gut wie unlöslich, während sich der Körper aus Eisessig beim Erwärmen leicht darin löste und mit einem Ueberschuss von conc. NaOH in weissen, filzigen Nadeln ausfiel, welche in Wasser löslich waren. Salzsäure scheidet aus der Lösung wieder unter bläulicher Fluores-

cenz eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz aus. Also kann man annehmen, dass sich das Natriumsalz der vorliegenden Verbindung gebildet hatte.

Resultat der Analyse:

0,1252 Grm. Substanz gaben 0,3717 Grm. CO_2 = 80,90 % C und 0,0644 Grm. H_2O = 5,71 % H.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
C	80,98	80,90 %
H	5,51	5,71 „ .

Diese Ergebnisse stimmen auf die erwartete Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Nachschrift. Weitere Versuche zur Vervollständigung obiger Reactionen sind schon länger im Gange. E. v. Meyer.

Dresden, organ. Laboratorium der techn. Hochschule.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

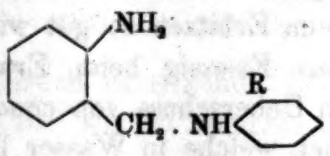
Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine.

von

M. Busch.

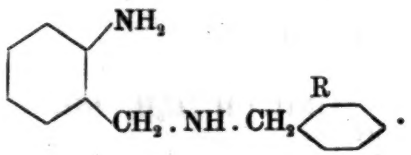
(IV. Mittheilung.)

In den früheren Abhandlungen[1]) habe ich mehrfach Veranlassung gehabt, darauf hinzuweisen, dass die Reactionen der o-Amidobenzylaniline modificirt werden, wenn in den Phenylrest des Anilins ein Substituent in Orthostellung eingetreten ist, wenn es sich also um Verbindungen der Form



[1]) Dies. Journ. [2] 51, 113 u. 257; 52, 373; 53, 414.

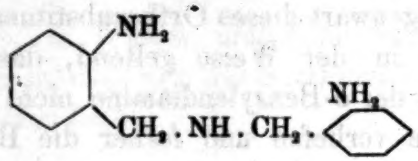
handelt. Die Gegenwart dieses Orthosubstituenten machte sich im Wesentlichen in der Weise geltend, dass gewisse allgemeine Reactionen der o-Benzylendiamine nicht stattfanden oder in anderer Weise verliefen und ferner die Beständigkeit der von den genannten Diaminen sich ableitenden cyklischen Verbindungen merklich beeinträchtigt war. Es wurde bisher angenommen, dass diese Erscheinungen durch räumliche Verhältnisse bedingt seien, d. h. dass sie auf einer durch den fraglichen Orthosubstituenten entstehenden Atomanhäufung und dadurch gleichzeitig bewirkten Spannung im Molekül beruhen. War diese Annahme richtig, so mussten jene Abweichungen ganz oder zum Theil fortfallen, wenn der orthosubstituirte Benzolrest und damit der Orthosubstituent mehr aus der Sphäre herausgerückt ist, in welcher sich die betreffenden Reactionen vollziehen, also z. B. der Eintritt der die Ringschliessung bewirkenden Atomgruppe erfolgt. V. Meyer[1]) hat auf Grund ähnlicher Ueberlegungen bei seinen bekannten Arbeiten über die Esterifizirung diorthosubstituirter aromatischer Carbonsäuren auch solche Verbindungen in den Bereich seiner Untersuchung gezogen, in welchen die Carboxylgruppe sich nicht direct am Kern, d. h. in grösserer Entfernung von den beiden Orthosubstituenten befindet und hierbei constatirt, dass in der That in diesem Falle der Einfluss der genannten Substituenten aufgehoben ist. Von dem gleichen Gesichtspunkt ausgehend, hielt ich es deshalb für wünschenswerth, das Verhalten eines o-Amidobenzylamins zu studiren, in welchem der orthosubstituirte Benzolrest nicht direct mit der aliphatischen Amidogruppe verbunden, sondern von dieser letzteren getrennt ist, z. B. durch eine Methylengruppe, wie in einem benzylirten o-Amidobenzylamin von folgender Configuration:



Eine derartige Verbindung bot sich in dem o-Diamidodibenzylamin:

---

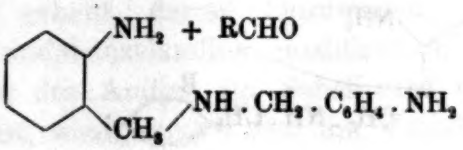
[1]) Ber. 28, 1258.

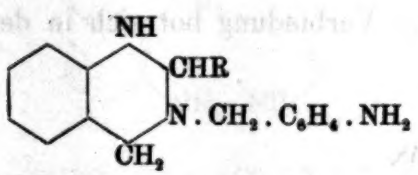


dar, welches aus dem bereits bekannten o-Dinitrodibenzylamin leicht gewonnen werden kann.

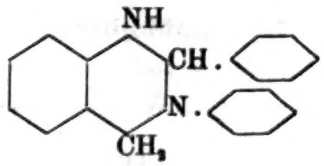
Herr Rud. Birk und — nach dessen Weggang von hier — Herr Wilh. Lehrmann haben das Diamidodibenzylamin in der angedeuteten Richtung untersucht. Das Ergebniss dieser Versuche bestätigt unsere Erwartung vollkommen, es befindet sich ganz in Uebereinstimmung mit den V. Meyer'schen Beobachtungen: das Diamidodibenzylamin verhält sich analog dem o-Amidodibenzylamin und o-Amidobenzyanilin, d. h. ein Einfluss der in Orthostellung befindlichen Amidogruppe ist, soweit ein solcher für die vorliegende Frage in Betracht kommt, nicht bemerkbar. Damit ist also ein weiterer, wesentlicher Anhaltspunkt für die bisherige Auffassung gegeben, der zufolge die Abweichungen in dem Verhalten der oben bezeichneten orthosubstituirten o-Amidobenzylaniline gegenüber den anderen Derivaten in räumlichen Verhältnissen innerhalb des Moleküls ihren Grund finden.

Besondere Beachtung verdient noch das Verhalten des Diamidodibenzylamins gegen Aldehyde. Während die o-Amidobenzylaniline sich mit aromatischen Aldehyden zu Benzylidenverbindungen der Form $C_6H_4\begin{cases}N:CHR\\CH_2NHR\end{cases}$ vereinigen, führt der Condensationsprocess beim Diamidodibenzylamin wie beim o-Amidobenzylamin selbst zu cyklischen Verbindungen, Derivaten des Tetrahydrochinazolins:

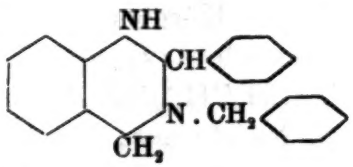




Nachdem bei allen Umwandlungen der Benzylendiamine die Neigung zur Bildung ringförmiger Moleküle so unverkennbar zu Tage tritt, dürfte der auffallende Unterschied zwischen dem phenylirten und benzylirten Amidobenzylamin wohl ebenfalls sterisch zu erklären sein; man kann zum Verständniss der Erscheinung annehmen, dass durch die directe Verknüpfung eines Benzolrestes mit dem Stickstoffatom der Seitenkette hier im o-Amidobenzylamin eine derartige Raumerfüllung stattgefunden hat, dass sich gegen die Bildung des Complexes



ein gewisser Widerstand geltend macht. Ueberträgt man diese Betrachtungsweise auf das Benzyl-o-amidobenzylamin, so ist leicht ersichtlich, dass in diesem Falle durch die grössere Entfernung des in der Seitenkette befindlichen Phenyls die Verhältnisse für das Zustandekommen des Chinazolinringes

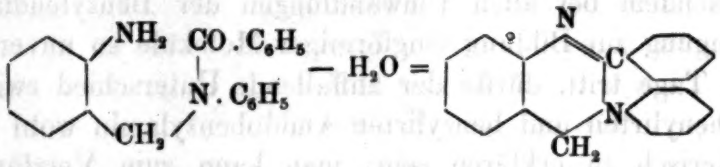


günstiger gelagert sind.

Diese Auffassung findet übrigens eine wesentliche Stütze in dem Ergebniss früherer Untersuchungen von anderer Seite. Während C. Paal[1]) und seine Schüler an einer grösseren Zahl von Beispielen gezeigt haben, dass die Formyl- und Acetylderivate der Nitrobenzylaniline bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht die entsprechenden Amidobasen liefern, sondern diese letzteren spontan unter innerer Anhydridbildung in Chinazolinderivate übergehen, konnten Söderbaum und Widman[2]) beim o-Nitrobenzylbenzoylanilid einen analogen Vorgang nicht constatiren. Bei der Reduction der genannten Nitroverbindung entstand o-Amidobenzylbenzoylanilid, welches auch keine Neigung zeigte, gemäss der Gleichung:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 537, sowie 54, 258.
[2]) Ber. 23, 2187.



in das Diphenyldihydrochinazolin überzugehen, offenbar, weil ein derartiger Atomcomplex aus den oben dargelegten Gründen sich nur ungern bildet oder überhaupt nicht existenzfähig ist.

Ueber Di-o-amidodibenzylamin;

von

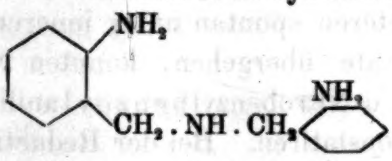
R. Birk und W. Lehrmann.

Das zur Darstellung des o-Diamidodibenzylamins erforderliche Dinitrodibenzylamin wurde nach den Angaben von Gabriel und Jansen[1]) aus o-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Ammoniak gewonnen. Die Nitroverbindung bildet glänzende, gelbe Blättchen, welche den von den genannten Forschern angegebenen Schmelzp. 99°—100° zeigen. Versetzt man die alkoholische Lösung dieses Körpers mit alkoholischer Salzsäure, so fällt o-Dinitrodibenzylaminchlorhydrat,

$$(NO_2C_6H_4CH_2)_2NH.HCl,$$

in glänzenden, weissen Nadeln aus, die bei 236° unter Zersetzung schmelzen. Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird durch Ammoniak die Base als rein weisser Niederschlag gefällt; aus Alkohol umkrystallisirt, stellt dieselbe nunmehr farblose, glänzende Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 102°, also um 2° höher liegt, wie der oben angegebene. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Dinitroderivat in

Di-o-amidodibenzylamin,



übergeführt. Der Versuch, durch andere Reductionsmittel eine partielle Reduction zum o-Amidobenzyl-o-nitrobenzylamin auszuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. — Bei der

[1]) Ber. 24, 3093.

Reduction verfährt man zweckmässig folgendermassen. 50 Grm. Zinn werden mit 50 Grm. conc. Salzsäure übergossen und 10 Grm. Dinitrodibenzylamin in kleinen Portionen eingetragen, wobei sich eine ziemlich lebhafte Reaction bemerkbar macht. Man erwärmt alsdann noch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade, giesst von dem ungelöst gebliebenen Metall ab und dampft zur Entfernung der Salzsäure ein. Der syrupöse Rückstand wird in reichlich Wasser gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat vom Schwefelzinn vorsichtig eingedampft; aus der concentrirten Lösung krystallisirt dann das

salzsaure Salz des Diaminodibenzylamins in schwach bräunlich gefärbten, wohlausgebildeten, durchsichtigen Prismen aus, die sich für alle weiteren Versuche als hinlänglich rein erwiesen. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen fast unlöslich in absolutem Alkohol; der Schmelzpunkt liegt über 280°. Das Salz enthält 3 Mol. HCl.

0,2144 Grm. Substanz gaben 0,2703 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3(HCl)_3$:	Gefunden:
Cl	31,64	31,19 %.

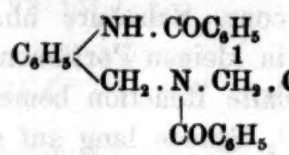
Zur Darstellung der Base wird das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst, die entsprechende Menge Alkali zugesetzt und das ölige Produkt mit Aether aufgenommen. Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren die Base als gelbliches Oel, welches in der Kälte vollkommen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die Substanz wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, sie löst sich auch in warmem Wasser, verhältnissmässig schwer in niedrig siedendem Ligroïn; aus letzterem Lösungsmittel kann man die Base, welche sonst stets ölig ausfällt, bei einiger Vorsicht in glänzenden, weissen Nadeln erhalten, welche bei 71° schmelzen.

0,1503 Grm. Substanz lieferten 24,5 Ccm. N bei 17° und 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	18,50	18,81 %.

Die Base nimmt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode drei Benzoylreste auf, es resultirt das

Tribenzoyldiamidodibenzylamin,



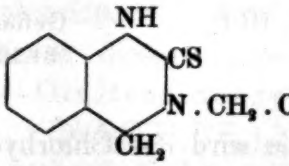
Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich; aus Alkohol krystallisirt es in derben Nadeln oder kleinen Prismen, die bei 218° schmelzen.

0,1464 Grm. Substanz lieferten 10,2 Ccm. N bei 17° u. 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_{35}H_{29}N_3O_3$:	Gefunden:
N	7,79	7,91 %.

Während die o-Amidobenzylaniline mit Schwefelkohlenstoff nur bei Gegenwart von alkoholischem Kali reagiren, erfolgt beim Diamidodibenzylamin die Bildung des ringförmigen Thioharnstoffs, des

o-Amidobenzylthiotetrahydrochinazolins,



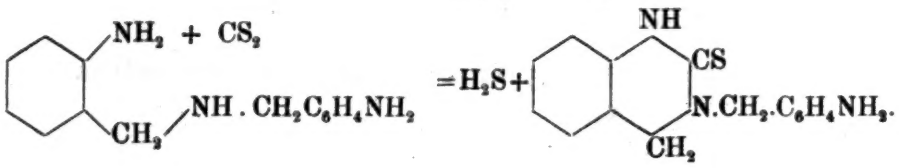
ausserordentlich leicht. Das Diamidodibenzylamin gleicht in dieser Beziehung dem o-Amidobenzylamin und den Monosubstitutionsprodukten, in welchen der Substituent aliphatischer Natur ist. Kocht man die alkoholische Lösung der Base mit einem Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff, so bemerkt man bereits nach kurzer Zeit die Abscheidung von wasserhellen, glänzenden Krystallen, die Flüssigkeit beginnt bald so stark zu stossen, dass es nöthig wird, die Krystalle abzufiltriren. Aus dem Filtrat kann man dann durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Verdünnen mit Wasser noch eine weitere Quantität des Reactionsproduktes gewinnen. Der neue Körper ist in den meisten Solventien sehr schwer löslich, in grösserer Menge wird er nur von siedendem Eisessig und Amylalkohol aufgenommen; aus letzterem Lösungsmittel, welches sich am besten zum Umkrystallisiren eignet, erhält man glänzende, wasserhelle, kleine Prismen, deren Schmelzpunkt bei 212° liegt.

1. 0,137 Grm. Substanz gaben 18,7 Ccm. N bei 15° u. 752 Mm. B.
2. 0,1582 Grm. Substanz gaben 0,135 Grm. $BaSO_4$.

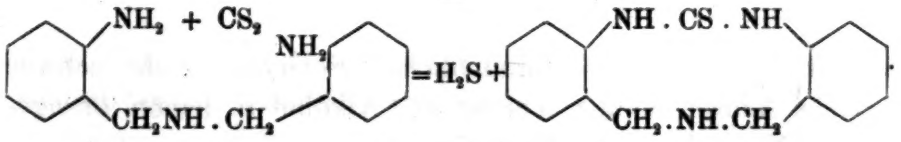
	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3S$:	Gefunden: 1.	2.
N	15,61	15,81 %	—
S	11,90	—	11,72 %.

Der Analyse zufolge ist die neue Verbindung also entstanden durch Vereinigung von 1 Mol. Diamin mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff; dieser Process konnte nun zu zwei ganz verschiedenen Verbindungen führen, je nachdem der Schwefelkohlenstoff mit der Imid- und einer Amidogruppe oder aber mit beiden Amidogruppen in Reaction trat, entsprechend den Gleichungen:

I.



II.



Musste man nun auch einen Reactionsverlauf nach Gleichung II unter Bildung eines so complicirten, zehngliedrigen Ringes für unwahrscheinlich halten, so war doch die Möglichkeit nicht gänzlich von der Hand zu weisen, nachdem die Entstehung solcher vielgliedrigen Ringcomplexe auf nahe verwandtem Gebiet[1]) schon beobachtet worden ist.

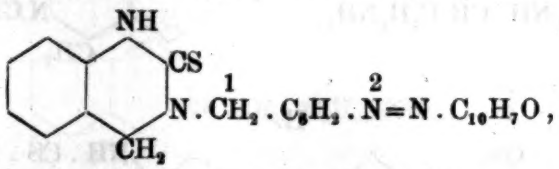
Wie bereits oben angegeben, gestaltet sich jedoch in diesem Falle der Vorgang nach Gleichung I, es resultirt das o-Amidobenzylthiotetrahydrochinazolin, wie sich einerseits aus der Aehnlichkeit der neuen Verbindung mit den bisher bekannten Thiotetrahydrochinazolinen schliessen, andererseits

[1]) E. Lellmann u. B. Arnold, Ber. 24, 3557 u. 25, 662.

aber auch positiv feststellen liess durch den Nachweis der primären Amidogruppe. Unsere Vermuthung, dass das unter dem Einfluss von alkoholischem Kali aus CS_2 und Diamidodibenzylamin sich bildende graue, scheinbar amorphe Produkt gemäss Gleichung II entstanden sei, erwies sich insofern unzutreffend, als die Substanz als stark verunreinigtes Chinazolin erkannt wurde; freilich konnten wir über die Natur der Verunreinigung keinen Aufschluss erlangen.

Das Amidobenzylthiotetrahydrochinazolin, in dessen basischen Eigenschaften — solche fehlen den übrigen Thiotetrahydrochinazolinen — die Gegenwart der freien Amidogruppe zum Ausdruck kommt, geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung über; diese liefert durch Kuppelung mit β-Naphtol einen schön orangerothen Azofarbstoff, der der Analyse zufolge die Zusammensetzung des erwarteten

β-Naphtolazobenzylthiotetrahydrochinazolins,

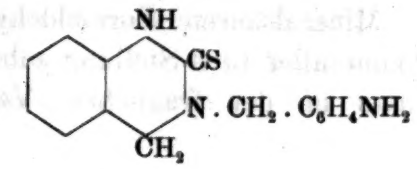


besitzt. Die in den gebräuchlichen Solventien sehr schwer lösliche Azoverbindung schiesst aus Alkohol in feinen, orangerothen Nädelchen an. Schmelzp. 225°.

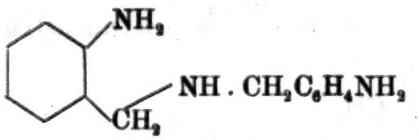
0,110 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 22° u. 746 Mm. B.

	Berechnet für $C_{25}H_{20}N_4SO$:	Gefunden:
N	13,20	13,13 %.

Reduction des Thiochinazolins: Das Verhalten des Chinazolins bei der Reduction mit Natrium in Alkohol war für die vorliegende Untersuchung, deren Zweck eingangs näher erörtert wurde, von besonderem Interesse. Machte sich nämlich der Einfluss des Substituenten in Orthostellung, hier der Amidogruppe, noch geltend, so musste die Reduction analog, wie z. B. beim Orthotolylthiotetrahydrochinazolin unter Spaltung des Stickstoffkohlenstoffringes zum Diamidodibenzylamin führen:

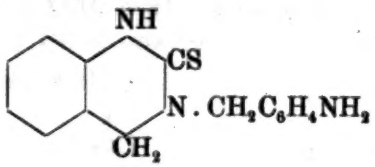


$+ 3H_2 =$

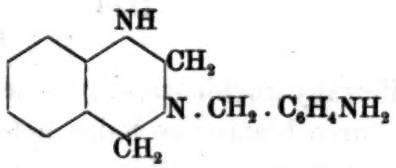


$+ CH_3 . SH$ (?),

im anderen Falle sollte dagegen wie beim Phenylthiotetrahydrochinazolin der Schwefel durch Wasserstoff ersetzt werden, der Chinazolinring aber intakt bleiben, entsprechend der Gleichung:



$+ 2H_2 =$



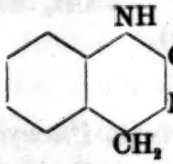
$+ H_2S.$

3 Grm. Thiochinazolin wurden in 50 Ccm. absolutem Alkohol fein suspendirt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 10 Grm. metallisches Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Nachdem das Metall gelöst, setzt man reichlich Wasser zu und schüttelt die trübe Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. Der über Aetzkali getrocknete ätherische Auszug hinterlässt beim Abdestilliren ein bald erstarrendes, fast farbloses Oel; enthielt der Aether noch viel Alkohol, so kann man aus der zurückbleibenden, concentrirten, alkoholischen Lösung das Reductionsprodukt durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser bei guter Kühlung direct krystallinisch ausfällen. Der neue Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, zu Büscheln verwachsenen, farblosen Nadeln, die in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht, in Aether etwas weniger löslich sind. Schmelzp. 88°—89°.

Lassen schon die eben angeführten Daten erkennen, dass das Reductionsprodukt nicht identisch mit dem Diamidodibenzylamin ist, so zeigte sich andererseits in der Eigenschaft, beim

Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Formaldehyd abzuspalten, ein Charakteristikum aller in 3-Stellung substituirten Tetrahydrochinazoline, dass in der fraglichen Verbindung wirklich das

3-o-Amidobenzyltetrahydrochinazolin,



vorliegt; mit diesem Befunde steht auch das Ergebniss der Analyse im Einklang.

1. 0,153 Grm. Substanz gaben 0,102 Grm. H_2O u. 0,421 Grm. CO_2.
2. 0,165 Grm. Substanz gaben 25,6 Ccm. N bei 16° u. 737 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3$:	Gefunden: 1	2.
H	7,11	7,40 %	—
C	75,31	75,04 „	—
N	17,57	—	17,53 %.

Das Amidobenzyltetrahydrochinazolin ist eine relativ starke Base, die mit Mineralsäuren beständige Salze liefert; mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Chinazolinringes muss bei der Darstellung der Salze jede Temperaturerhöhung vermieden werden. Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure entsteht aus der Base die entsprechende Diazoverbindung, welche sich mit β-Naphtol zu einem schön hochrothen Azofarbstoff vereinigt.

Das o-Amidobenzyltetrahydrochinazolinchlorhydrat scheidet sich in weissen, büschelförmig verwachsenen Nadeln ab, wenn zu der mit der entsprechenden Menge alkoholischer Salzsäure versetzten Lösung der Base in Alkohol vorsichtig Aether gegeben wird. Das Salz löst sich sehr leicht in Alkohol, aber weniger in Wasser und zwar ohne zu dissociiren. Ein bestimmter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, die Substanz backt gegen 280° zusammen und zersetzt sich über 300° unter Schwarzfärbung.

0,240 Grm. Salz gaben 0,1219 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3$. HCl:	Gefunden:
Cl	12,84	12,56 %.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchloridlösung

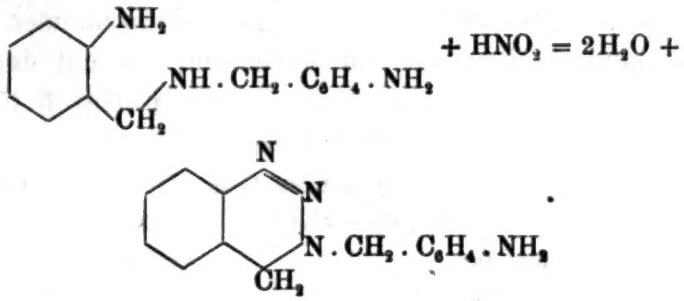
in kugeligen Aggregaten mit strahlig krystallinischer Structur aus; aus weniger concentrirter Lösung krystallisirt es in gelben, farnkrautartigen Gebilden. Der Schmelzp. liegt über 300°.

0,1673 Grm. Substanz lieferten 0,0365 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{15}H_{17}N_3 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,96	21,81 %.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidodibenzylamin.

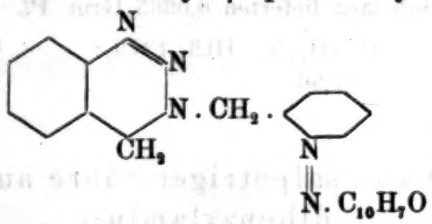
Der folgende Versuch war für die Frage, ob durch die Besetzung der Orthostellung in der Seitenkette des o-Amidodibenzylamins die Reactionen dieses Diamins beeinflusst werden, insofern von Bedeutung, als es auf Grund der Ergebnisse früherer Untersuchungen zu entscheiden galt, ob unter dem Einfluss der salpetrigen Säure ein β-Phentriazinderivat im Sinne folgender Gleichung entstehe oder nicht:



Nun liefert das Di-o-amidodibenzylamin, wie sich mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussehen liess, mit der äquimolekularen Menge salpetriger Säure keine einheitliche Verbindung, indem die Diazotirung nicht auf die eine der beiden Amidogruppen beschränkt bleibt, sondern zum Theil beide angegriffen werden, wodurch dann natürlich weiterhin ein Theil der Diaminbase unverändert bleiben muss. Es wurde deshalb bei der Diazotirung, die man in normaler Weise in salzsaurer Lösung bewerkstelligt, das Doppelte der molekularen Menge Nitrit in Anwendung gebracht und darauf die entstandene Diazoverbindung behufs Isolirung mit β-Naphtol gekuppelt, wobei ein intensiv rother Azofarbstoff resultirt. Hatte sich nun die Reaction vorstehender Gleichung gemäss vollzogen, so musste sich intermediär das Diazochlorid des o-Amidobenzyl-

β-phendihydrotriazins gebildet haben und somit dem oben erwähnten Azokörper die Constitution eines

β-Naphtol-o-azobenzyl-β-phendihydrotriazins,



zukommen. Die Untersuchung entschied thatsächlich in diesem Sinne; das Diamidodibenzylamin unterscheidet sich demnach in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure durchaus nicht von dem o-Amidodibenzylamin[1]), in welchem die Orthostellungen des seitlichen Phenylrestes unbesetzt sind.

Der in Frage stehende Azofarbstoff krystallisirt aus absolutem Alkohol, in dem er ebenso wie in den übrigen Solventien sehr schwer löslich ist, in schönen, dunkelrothen, glänzenden Kryställchen, die bei 185° und zwar unter Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) schmelzen, ein Verhalten, das mit dem aller β-Phendihydrotriazine übereinstimmt. Der Farbstoff löst sich in conc. Schwefelsäure und Salzsäure fuchsinroth.

1. 0,1302 Grm. Substanz gaben 0,063 Grm. H_2O u. 0,348 Grm. CO_2.
2. 0,1366 Grm. Substanz gaben 21,4 Ccm. N bei 16° u. 742 Mm. B.

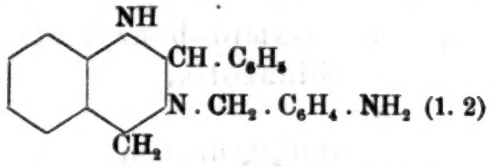
	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_5O$:	Gefunden: 1.	2.
H	4,83	5,29 %	—
C	73,28	72,89 „	—
N	17,81	—	17,82 %.

Die Einwirkung der Aldehyde auf das Diamidodibenzylamin vollzieht sich ausserordentlich leicht und glatt und zwar bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die unten beschriebenen Tetrahydrochinazoline konnten alle in einfachster Weise gewonnen werden, indem die alkoholische Lösung der Base mit der äquimolekularen Menge des betreffenden Aldehyds versetzt wurde, worauf sich das Condensationsprodukt nach einiger Zeit abschied. Die neuen Verbindungen werden durch verdünnte Mineralsäuren wieder in Base und Aldehyd zerlegt;

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 259.

sie sind nicht hydrirbar, aus welcher Eigenschaft nach früheren Darlegungen[1]) mit Sicherheit geschlossen werden darf, dass sie wirkliche Chinazolinderivate sind.

2-Phenyl-3-o-amidobenzyltetrahydrochinazolin,

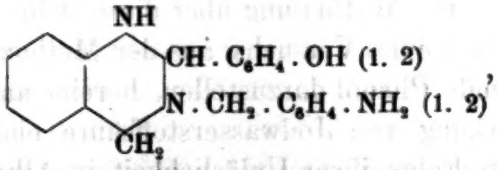


aus Benzaldehyd und Diamidodibenzylamin. Das Condensationsprodukt scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit zunächst als sehr dickflüssiges Oel ab, das nicht fest wird, jedoch kann man es aus Benzol auf Zusatz von niedrig siedendem Ligroïn krystallinisch gewinnen und zwar in derben, zu Büscheln verwachsenen, gelblichen Nadeln. Die Verbindung krystallisirt im Gegensatz zu den beiden folgenden ziemlich träge. Der Schmelzpunkt wurde bei 140° gefunden. Bei einem mit metallischem Natrium (vierfache Gewichtsmenge) in Alkohol ausgeführten Reductionsversuch blieb das Produkt unverändert.

0,1475 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. N bei 15° u. 736 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3$:	Gefunden:
N	13,33	13,06 %.

2-Orthooxyphenyl-3-amidobenzyltetrahydrochinazolin,



aus Salicylaldehyd und Diamidodibenzylamin. Fügt man den Aldehyd zur alkoholischen Lösung der Base, so gesteht die Flüssigkeit unter Erwärmung in kürzester Zeit zu einem Brei von feinen, weichen Nädelchen; dieselben werden von den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer aufgenommen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man weisse, feine Nadeln, die bei 166° schmelzen. In ihrem chemischen Verhalten ist die Verbindung einerseits durch die Spaltbarkeit in Base

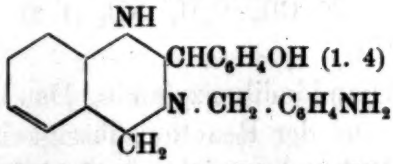
[1]) Dies. Journ. [2] 53, 414.

und Aldehyd, andrerseits durch ihre Beständigkeit gegen nascirenden Wasserstoff gekennzeichnet.

0,1662 Grm. Substanz gaben 18,4 Ccm. N bei 14° u. 732 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
N	12,68	12,53 %.

2-Paraoxyphenyl-3-amidobenzyltetrahydrochinazolin,



aus p-Oxybenzaldehyd und Diamidodibenzylamin. Aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nädelchen, die in Alkohol leicht löslich sind, auch von den übrigen Solventien bedeutend leichter aufgenommen werden, wie die entsprechende Orthooxy-Verbindung. Die Substanz schmilzt bei 90°.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
H	6,34	6,73 %
C	76,13	75,81 „.

Ueber die Bildung eines Thiazolderivates aus o-Methoxyphenylthiotetrahydrochinazolin;

von

Rud. Birk.

In der früheren Mittheilung über dieses Chinazolinderivat[1]) wurde gelegentlich eines Versuchs, aus der Methoxy-Verbindung das entsprechende Phenol darzustellen, bereits angegeben, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure eine Verbindung entstehe, die in Folge ihrer Unlöslichkeit in Alkali nicht wohl das erwartete Oxyphenylthiotetrahydrochinazolin sein könne, über deren Natur aber vorerst keine Aufklärung gewonnen werden konnte. Bei Wiederholung der Versuche hat sich zunächst ergeben, dass die Entstehung des fraglichen Produktes sehr abhängt sowohl von der Concentration der Jodwasserstoffsäure wie von der Temperatur, bei welcher die Reaction eingeleitet wird, sodass es in erster Linie erforderlich war,

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 404.

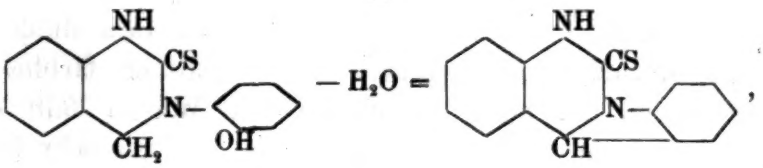
die für die Darstellung günstigsten Bedingungen ausfindig zu machen.

Der Analyse zu Folge besitzt die neue Verbindung die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S$[1]); sie ist demnach aus obigem Thiochinazolin durch Abspaltung einer Methylgruppe und Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gemäss der Gleichung:

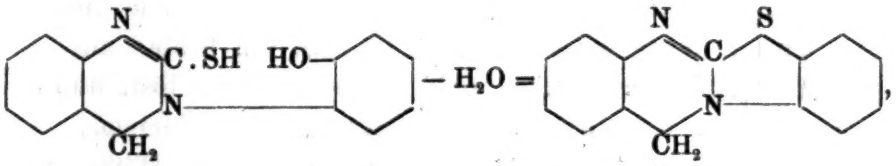
$$C_{15}H_{14}N_2SO + HJ = C_{14}H_{10}N_2S + CH_3J + H_2O.$$

Daraus kann man in Bezug auf den Mechanismus der Reaction folgern, dass in der ersten Phase des Processes das o-Oxyphenylthiotetrahydrochinazolin entsteht und dieses spontan in ein inneres Anhydrid übergeht. Obwohl nun bezüglich der Art und Weise dieser Anhydridbildung a priori zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen sind, die durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden:

I.

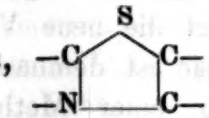


II.



so dürfte doch nur Gleichung II in Frage kommen, insofern einerseits ein derartiger Vorgang unseren bisherigen Erfahrungen über die Bildung und Beständigkeit von Ringcomplexen entschieden mehr entspricht und andererseits der ausserordentlichen Beständigkeit des Anhydrids durch die Annahme eines fünfgliedrigen Ringcomplexes nach Formel II am meisten Rechnung getragen wird. Nachdem ferner die übrigen Eigenschaften der Verbindung ebenfalls mit der Formel II wohl in Einklang zu bringen sind, ist wohl hinreichend Grund zu der Annahme vorhanden, dass der Process sich thatsächlich nach der Gleichung II abspielt, wobei das Thiochinazolin also in

[1]) Die a. a. O. gemachte andere Angabe erwies sich als unrichtig.

der tautomeren Form des Thiophenols in Reaction tritt. Die neue Verbindung ist demgemäss als ein complicirtes Derivat des Thiazols,  aufzufassen.

Zur Darstellung des Anhydro-o-oxyphenylthiotetrahydrochinazolins, wie man die in Frage stehende Verbindung in Rücksicht auf ihre Bildungsweise nennen kann, werden 2 Grm. o-Methoxphenylthiotetrahydrochinazolin mit 20 Ccm. einer Jodwassersäure vom spec. Gew. 1,96 unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Eisessig im Einschlussrohr erhitzt und zwar 5 Stunden lang auf 140°—145°. Beim Erkalten scheidet sich das jodwasserstoffsaure Salz des Reactionsproduktes in glänzenden, braunen Nadeln ab, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Behufs Gewinnung der Base verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man die Reactionsflüssigkeit mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzufügt und erwärmt, bis die Lösung farblos und klar geworden ist; beim Verdünnen mit Wasser fällt dann die Base als sehr voluminöse Masse aus, die aus sehr feinen, verfilzten Nädelchen besteht. Das Produkt wird von Chloroform sehr leicht aufgenommen, auch leicht von siedendem Benzol, sehr schwer dagegen von Aether; es wird am besten aus siedendem Alkohol, in dem es sich ziemlich schwer löst, umkrystallisirt und dadurch in fast mikroskopisch kleinen, mit einander verwachsenen Nädelchen gewonnen, die bei 160°—161° schmelzen.

1. 0,152 Grm. Substanz gaben 0,059 Grm. H_2O u. 0,396 Grm. CO_2.
2. 0,110 Grm. Substanz gaben 11,6 Ccm. N bei 15° u. 728 Mm. B.
3. 0,1092 Grm. Substanz gaben 0,1035 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H	4,20	4,27 %	—	—
C	70,58	71,05 „	—	—
N	11,76	—	11,81 %	—
S	13,44	—	—	13,08 %.

Der neue Körper zeigt im Gegensatz zum Ausgangsprodukt basische Eigenschaften; er ist ausserordentlich beständig gegen reducirende wie oxydirende Agentien, salpetrige

Säure lässt ihn ebenfalls unverändert. — Die salzsaure, alkoholische Lösung liefert mit Platinchlorid ein

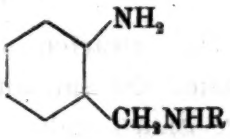
Platindoppelsalz als orangefarbige, glänzende Krystallmasse, die den entsprechenden Gehalt an Platin aufwies. Der Schmelzpunkt liegt über 280°.

0,1228 Grm. Salz gaben 0,0269 Grm. Pt.

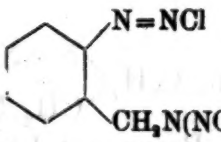
	Berechnet für $(C_{14}H_{16}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	22,00	21,90 %.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylamine.

Die monosubstituirten Amidobenzylamine, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2NHR'\end{cases}$ liefern, wie an einer Reihe von Derivaten gezeigt worden ist, unter dem Einfluss der äquimolekularen Menge salpetriger Säure keine Diazoverbindungen, sondern diese gehen spontan in cyklische Verbindungen, Abkömmlinge des β-Phentriazins, über. Lässt man jedoch die doppelte Menge der Säure zur Einwirkung gelangen, so verläuft der Process neuerer Beobachtungen zu Folge in der Weise, dass einerseits die Aminogruppe diazotirt, andrerseits aber auch der Imidowasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt wird, es entstehen die Nitrosamine der betreffenden Diazoverbindungen:



$$+ 2NaNO_2 + 3HCl =$$

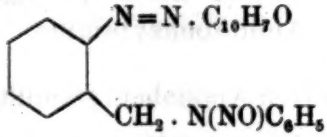


$$+ 2NaCl + 2H_2O.$$

Wie entsprechende Versuche lehrten, verläuft die Reaction aber auch bei Anwendung der äquimolekularen Menge Nitrit zum Theil in der oben bezeichneten Richtung, wobei naturgemäss die Bildung des Triazinringes ausgeschlossen ist; auf diese Weise findet die Thatsache, dass bei der Darstellung der β-Phendihydrotriazine die Ausbeute stets mehr oder weniger zu wünschen übrig lässt, eine einfache Erklärung.

Die Diazochloride der Amidobenzylnitrosamine konnten in Form ihrer β-Naphtolazoderivate leicht isolirt werden. Die im Folgenden beschriebenen Derivate des o-Amidobenzylanilins und -o-toluidins wurden gewonnen, indem die salzsaure (3 Mol. HCl) Lösung der Basen unter guter Kühlung in entsprechender Weise mit der für 2 Mol. berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und die Reactionsflüssigkeit darauf in eine alkalische β-Naphtollösung eingetragen wurde.

o-β-Naphtolazobenzylphenylnitrosamin,



Der als orangefarbiger Brei ausfallende Azokörper wird von Alkohol und Aether schwer, leicht dagegen von Benzol, Chloroform und Eisessig aufgenommen; in conc. Schwefelsäure löst er sich schön fuchsinroth. Durch Umkrystallisiren aus Benzolalkohol erhält man ein Haufwerk von glänzenden, schön orangerothen Nädelchen, die gegen 154° zusammenbacken und bei 155° zu einem dunkelrothen Oel schmelzen.

0,2127 Grm. Substanz gaben 0,0985 Grm. H_2O u. 0,5667 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_4O_2$:	Gefunden:
H	4,71	5,14 %
C	72,25	72,65 „.

Die Azoverbindung giebt, wie zu erwarten, die Liebermann'sche Reaction; beim Erwärmen der salzsauren, alkoholischen Lösung entweicht salpetrige Säure, indem die Nitrosogruppe abgespalten wird und das

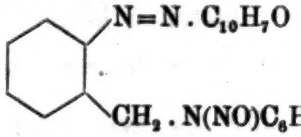
β-Naphtolazobenzylanilin, $C_6H_4\begin{cases} N=N.C_{10}H_7O\ (1) \\ CH_2.NH.C_6H_5\ (2)' \end{cases}$

resultirt; dasselbe verhält sich in Bezug auf Löslichkeit ähnlich wie das Nitrosamin, von Benzol wird es schwerer aufgenommen wie letzteres. Es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, schön rothen Nädelchen mit gelbem Reflex. Der Schmelzp. liegt nicht ganz scharf bei 176°.

0,0972 Grm. Substanz lieferten 10,3 Ccm. N bei 15° u. 731 Mm. Br.

	Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3O$:	Gefunden:
N	11,90	11,93 %.

β-Naphtolazobenzyl-o-tolylnitrosamin,



Diese Verbindung gleicht in Farbe — die Nuance ist etwas dunkler — Krystallform und Löslichkeit sehr dem Phenylderivat; sie schmilzt bei 147°—148° und spaltet unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls salpetrige Säure ab.

0,1467 Grm. Substanz gaben 17,9 Ccm. N bei 15° u. 742 Mm. B.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_4O_2$:	Gefunden:
N	14,14	13,94 %.

Ueber Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidoverbindungen;

von

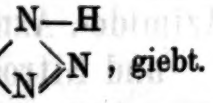
C. Willgerodt.

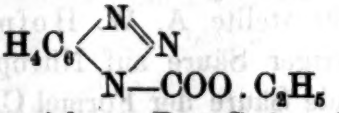
Im Jahre 1860 stellte A. W. Hofmann[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrophenylendiamin eine bei 211° schmelzende Säure der Formel $C_6H_4N_4O_2$ dar, deren Constitution jener Zeit nicht bekannt wurde.

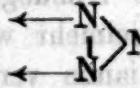
1876 hat Ladenburg[2]) das Verhalten der salpetrigen Säure zu Diaminen eingehender studirt; er unterwarf zwei Phenylendiamine, zwei Toluylendiamine und ein Nitrotoluylendiamin der Einwirkung jener Verbindung und stellte fest, dass sich die Orthoverbindungen die Amidogruppen nicht entziehen lassen, dass sich dieselben vielmehr wie das von Hofmann behandelte Nitrophenylendiamin verhalten. Das o-Phenylendiamin führte zu einem Körper der Formel $C_6H_5N_3$, das Parametatoluylendiamin zu einem solchen der Formel $C_7H_7N_3$. Im Gegensatz zu dem Hofmann'schen Körper hatten diese beiden Verbindungen den Charakter von Basen. Aus diesem Grunde schlug Ladenburg für dieselben

[1]) Ann. Chem. 115, 249.

[2]) Ber. 9, 219.

die Namen Amidoazophenylen und Amidoazotoluylen vor und sprach sich in Bezug auf die Constitution dieser Körper dahin aus, dass man zwei Ansichten aufstellen könne: entweder seien diese Substanzen Diazoamidoverbindungen, ausgezeichnet durch die Gruppe , oder es seien Amidodiazoverbindungen, welche die Amido- und Azogruppe enthalten. Letztere könnten durch eine isomere Verwandlung der ersteren entstehen, die ähnlich wie bei dem Uebergang des Diazoamidobenzols zu Amidoazobenzol stattfände. — Die erste Ansicht Ladenburg's hat, wenn man die Entstehung dieser Körper aus den Orthodiaminen und salpetriger Säure, O=N—OH, verfolgt, sehr viel für sich. Es kann deshalb nicht Wunder nehmen, dass auch Kekulé seiner Zeit (Lehrbuch 2, 739) für die aus Orthophenylendiamin hervorgehende Verbindung die erste Ladenburg'sche Formel,  , giebt.

1879 gewann Rudolph[1]) aus dem Orthoamidophenylurethan eine Substanz der Formel $C_9H_9N_3O_2$, die er ebenfalls im Sinne der ersten Ladenburg'schen Ansicht folgendermaassen construirt:  .

Im Jahre 1882 bezeichnete Pet. Griess[2]) diejenige Körpergruppe, deren einzelne Glieder bis dahin nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamidoverbindungen erhalten worden waren, mit dem Namen Azimidoverbindungen; er tritt auf S. 1880—1882 seiner Abhandlung den Beweis dafür an, dass in denselben die zweiwerthige Azimidogruppe  enthalten ist. — Die sechs Azimidoverbindungen, die bis dahin bekannt geworden waren, sind nach Peter Griess die folgenden:

1. Azimidobenzol, $H_4C_6 : N_3H$; 2. Azimidonitrobenzol, $(NO_2)H_3C_6 : N_3H$; 3. Azimidotoluol, $(CH_3)H_3C_6 : N_3H$; 4. β-Azimidobenzoësäure, $(HO_2C)^1H_3C_6 : N_3H^{3,4}$; 5. γ-Azimidobenzoë-

[1]) Ber. 12, 1296. [2]) Das. 15, 1878.

säure, $(HO_2C)H_3C_6 : N_3H$ (1 / 2,3) und 6. Azimidophenylurethan, $H_4C_6 : N_3 . CO_2 . C_2H_5$.

1885 führte Zincke[1]) die Griess'sche Bezeichnung „Azimidoverbindungen" auch für diejenigen Körper mit zwei aromatischen Resten ein, die einmal durch Oxydation der aus β-Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Verbindungen, und weiter durch Oxydation des o-Amidoazotoluols erhältlich sind. — Die von Lawson[2]) und von Sachs[3]) aus β-Naphtylamin und verschiedenen Diazosalzen dargestellten Körper fasste schon Meldola[4]) als Verbindungen auf, denen die Formel $H_6C_{10}\begin{Bmatrix}NH\\NH\end{Bmatrix}NR$ zukomme; Zincke bezeichnete dieselben aber erst mit dem Namen Hydrazimidoverbindungen und nahm in ihnen ein dreiwerthiges Radical $\begin{cases}\leftarrow NH\\ \quad >N\longrightarrow\\ \leftarrow NH\end{cases}$ oder auch $\begin{matrix}\leftarrow N-H\\ \quad\ |\\ \leftarrow N-NH\longrightarrow\end{matrix}$ an, das ihre beiden aromatischen Kerne verschweisst. Durch diese Zincke'sche Annahme von Hydrazimidoverbindungen wird es nun sehr verständlich, dass aus denselben durch Oxydation die Azimidoverbindungen entstehen: in dem Momente der Aboxydation der beiden Hydrazimidwasserstoffatome müssen sich die drei Stickstoffatome ringförmig mit einander verketten, das Hydrazimidradical $\begin{matrix}\leftarrow NH\\ \quad >N\longrightarrow\\ \leftarrow NH\end{matrix}$ muss in das Azimidradical $\begin{matrix}\leftarrow N\\ \quad |\ \ >N\longrightarrow\\ \leftarrow N\end{matrix}$ übergehen.

Die von Zincke im Jahre 1885 dargestellten Körper sind die folgenden:

1. α-β-Naphtylenazimidobenzol, $H_5C_6.N_3:C_{10}H_6(\alpha\text{-}\beta)$, vom Schmelzp. 107°—108°.

2. α-β-Naphtylenazimido-o-oxybenzol,
$o\text{-}(HO)H_4C_6 . N_3 : C_{10}H_6\,(\alpha\,\beta)$,
vom Schmelzp. 140°.

---

[1]) Ber. 18, 3132 u. 3142. [2]) Das. S. 796 u. 2422. [3]) Das. S. 3125.
[4]) Chem. Soc. 1884, 107.

3. α-β-Naphtylenazimido-p-oxybenzol,

$$p.(HO)H_4C_6.N_3:C_{10}H_6\ (\alpha\beta),$$

vom Schmelzp. 198°—199°.

4. Toluylenazimidotoluol, $(CH_3)H_4C_6.N_3:C_6H_3(CH_3)$, vom Schmelzp. 125°—126°.

Diese Verbindung stellte Zincke durch Oxydation des o-Amidoazotoluols dar.

1886 gelang es P. Boessneck[1]), Acetylorthotoluylendiamin durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit in das bei 130,5° schmelzende Acetylazimidotoluol, $(CH_3)H_3C_6:N_3.CO.CH_3$, überzuführen, woraus sich mit Leichtigkeit die Ladenburg'sche Base Azimidotoluol, $(CH_3)H_3C_6:N_3H$, darstellen liess.

1888 gewannen Gattermann und Wichmann[2]) das einfachste Glied der Azimidoverbindungen mit zwei aromatischen Kernen, nämlich das o-Phenylenazimidobenzol, $H_5C_6.N_3:C_6H_4$, vom Schmelzp. 109°.

Ganz ausserordentlich ist die Chemie der Azimidoverbindungen durch die hochwichtigen und interessanten Arbeiten Zincke's und seiner Mitarbeiter gefördert worden, die vom Jahre 1886 bis zur Jetztzeit ausgeführt wurden. Vorzüglich Zincke's unermüdlicher Thätigkeit verdanken wir den Standpunkt, den wir augenblicklich auf diesem Gebiete der Chemie einnehmen.

1886 zeigten Zincke und Lawson[3]), dass sich beim Erhitzen des Imids des o-Diazoazotoluols auf höhere Temperatur unter Stickstoffentwicklung dasselbe Toluylenazimidotoluol bildet, das bei der Oxydation des o-Amidoazotoluols entsteht:

$C_7H_6\begin{cases}N_3\\N=N.C_7H_7\end{cases}$ geht in $C_7H_6:N_3.C_7H_7 + N_2$ über.

1887 trugen auch die Arbeiten von Nölting und Abt[4]) viel zur Aufklärung der Constitution der Azimidoverbindungen bei. Ein von ihnen ausgeführter Versuch mit dem Aethyltoluylendiamin entschied zu Gunsten der Kekulé'schen Formel.

Weiter wurde auch festgestellt, dass das Azimidobenzol

---

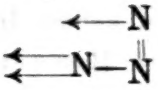
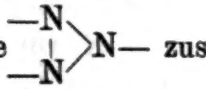
[1]) Ber. 19, 1757. [2]) Das. 21, 1634. [3]) Das. 19, 1452—1463.
[4]) Das. 20, 2999.

Ladenburg's nicht nur basischen, sondern auch schwach sauren Charakter hat.

1887 zeigten dann auch Zincke und Lawson[1]), dass das bei 83°—84° schmelzende Azimidotoluol Metallsalze bildet, dass das Acetylderivat desselben in zwei Modificationen existirt, und dass Azoammoniumverbindungen gebildet werden, wenn man das Azimid mit Jodalkylen behandelt.

Schliesslich sei noch auf die folgenden Arbeiten verwiesen, die geeignet sind, Licht über die Struktur und den Charakter der verschiedenartigen Azimidokörper zu verbreiten: 1. Zincke-Lawson[2]), 2. Zincke-Jaenke[3]), 3. Zincke-Arzberger[4]), 4. Zincke-Campbell[5]), 5. Zincke[6]), 6. Nietzki-Braunschweig[7]), 7. Zincke[8]), 8. Zincke-Helmert[9]), 9. Zincke-Helmert[10]), 10. Nietzki-Hagenbach.[11])

Die Resultate der oben citirten Abhandlungen in Bezug auf die Azimidoverbindungen sind die, dass es zwei isomere Reihen von Azimiden giebt:

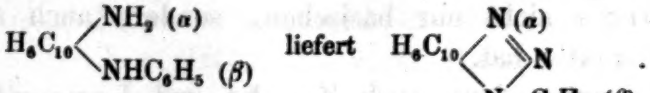
1. Eigentliche Azimide, ausgezeichnet durch die Gruppe  , die der Auffassung von Kekulé entsprechen, und 2. Pseudoazimide, deren Kohlenwasserstoffradicale durch die Gruppe  zusammengehalten werden, die also der Griess'schen Anschauung gerecht werden.

Nach Zincke-Campbell entstehen die eigentlichen Azimide durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf o-Diamine:

o-Diamidotoluol — liefert — Azimidotoluol

---

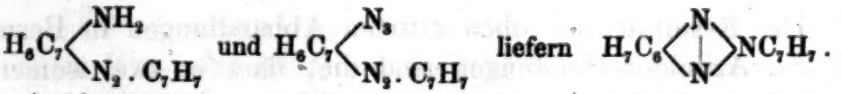
[1]) Ann. Chem. **240**, 110—133 u. Ber. **20**, 568c.
[2]) Ber. **20**, 1167. 1887. [3]) Das. **21**, 540a. 1888.
[4]) Das. **22**, 139c. 1889 u. Ann. Chem. **249**, 350—372.
[5]) Ber. **23**, 105c. 1890 u. Ann. Chem. **255**, 339—356.
[6]) Ber. **23**, 1315. 1890. [7]) Das. **27**, 3381. 1894.
[8]) Das. **28**, 328a. 1895.
[9]) Das. **29**, 387c. 1896 u. dies. Journ. [2] **53**, 91—99.
[10]) Ber. **29**, 584c. 1896 u. Ann. Chem. **291**, 313—342.
[11]) Ber. **30**, 539a. 1897.



α-Amido-β-naphtylphenylamin — Phenylazimidonaphtalin

Diese eigentlichen Azimide sind einmal basischer Natur, weiter sind sie aber auch dadurch charakterisirt, dass sie ihr Imidwasserstoffatom durch Metalle, Säureradicale und Alkyle ersetzen lassen, und dass die Alkylverbindungen dann weiter Jodalkyle addiren und in Azoammoniumverbindungen übergehen.

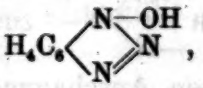
Die Pseudoazimide entstehen: 1. durch Oxydation von Orthoamidoazokörpern, und 2. durch Spaltung der aus diesen darstellbaren Diazoimide:



o-Amidoazotoluol — o-Diazimidoazotoluol — Tolylpseudoazimidotoluol.

Die Pseudoazoimidoverbindungen zeigen keinen basischen Charakter, verhalten sich nicht wie tertiäre Basen und vermögen keine Jodalkyle zu addiren.

Mit Recht zählt Nietzki sein Phenylenazimidol,



das er mit Braunschweig aus dem o-Nitrophenylhydrazin darzustellen vermochte, zu den eigentlichen Azimiden: das Phenylenazimidol lässt sich überführen in das Phenylendiäthylazoammoniumjodid,

Nach dieser, die Entstehung und die Entwicklung der Azimidochemie klarlegenden Einleitung gebe ich in dem Folgenden einen geschichtlichen Ueberblick und eine Zusammenstellung der von mir und meinen Schülern seit dem Jahre 1886 dargestellten Pseudoazimide. — Wenn ich in meiner Abhandlung die Bezeichnung „Pseudo“ durchweg weggelassen habe, so geschah das einmal der Kürzung wegen, weiter aber auch deshalb, weil über kurz oder lang eine neue rationelle Nomenclatur für die Verbindungen mit ringförmig gebundenen

Stickstoffatomen — wie das zum Theil schon geschehen ist — geschaffen werden wird.

Im Jahre 1886 gewann ich[1]) durch Kochen des E. Fischer'schen Trinitrohydrazobenzols (Pikrylphenylhydrazin) mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Eisessig einen bei 246° schmelzenden Körper, den ich, da demselben auf Grund analytischer Belege die empirische Formel $C_{12}H_7N_5O_5$ zukam, als Nitroso-dinitroazobenzol ansprach. Im Laufe der Zeit ist bewiesen worden, dass die obige Formel richtig ist; für dieselbe sprechen die Stickstoffbestimmungen Ferko's[2]), eine Verbrennung Willgerodt-Böhm's[3]), die 47,6% C und 2,6% H, statt 47,84% C und 2,3% lieferte, und die Analysen des Herrn Freund.[4])

Dass beim Kochen von aromatischen Nitrohydrazinen mit Eisessig selbst auch dann immer nur eine Nitrogruppe zu einem (NO)-Radical reducirt wird, wenn zwei Nitrogruppen Orthostellung zur Hydrazingruppe besitzen, ist mit vollständiger Sicherheit nicht nur durch meine eigenen, sondern auch durch diejenigen Arbeiten bewiesen, die ich mit den Herren Hermann, Böhm, Schulz und Ellon ausgeführt habe.

Bis zum Jahre 1892 wurden die Körper dieser Klasse, die aus Mono-, Di- und Trinitroverbindungen bestimmter Art durch Kochen mit Eisessig, mit Alkohol und mit Jodkalium-Eisessiglösung hervorgingen, Mono-, Di- und Trinitrosoverbindungen genannt. Diese Bezeichnungsart lag am nächsten; sie musste aber aufgegeben werden, sobald stichhaltige Beweise geführt wurden, die für Atomverkettungen sprachen, welche andere Namen bedingten. — Von vornherein war es auffällig, dass die von mir entdeckten Nitrosokörper nicht durch die Liebermann'sche Nitrosoreaction gekennzeichnet wurden, und dass sich die Nitrosogruppen dieser Substanzen nicht zu Nitrogruppen oxydiren liessen. Diese Thatsachen veranlassten mich — wenngleich auch angenommen werden konnte, dass gerade dieser Unterschied zwischen meinen und den bis dahin bekannt gewordenen Nitrosoverbindungen dafür spreche, dass die meinigen

[1]) Tagebl. d. 59. Versamml. d. Naturf. u. Aerzte zu Berlin, S. 268.
[2]) Dies. Journ. [2] 37, 347.
[3]) Böhm, Inaug.-Dissert. S. 7. Freib. i. B. 1891.
[4]) Ber. 22, 1663.

durch die wahre Nitrosogruppe ←—N=O ausgezeichnet seien, deren Beständigkeit die gedachten Reactionen nicht zulasse — schon im Jahre 1889[1]) für die Di- und Mononitrosoverbindungen Formeln zu entwerfen, die mit den Formeln harmonirten, die Zincke für seine Pseudoazimidoverbindungen gegeben hat.

Um die verwandtschaftlichen Beziehungen festzustellen, die zwischen meinen Nitrosokörpern und den Azimidoverbindungen bestehen, habe ich im Jahre 1892[2]) Phenylazimidobenzol, Dinitrosoazobenzol und Nitrodinitrosoazobenzol mit Salpeterschwefelsäure nitrirt und habe gefunden, dass alle genannten Ausgangsmaterialien ein und dieselbe Verbindung, nämlich das Tetranitrophenylazimidobenzol liefern. Das Resultat dieser Arbeit ist der Beweis dafür, dass die sogenannten Dinitrosoazoverbindungen keine wahre Nitroso-, sondern Nitroazimidoverbindungen sind. Ausser der Nitrirung führt auch die Reduction des Dinitrosoazobenzols mit Zinnchlorür, die zuerst von Kehrmann-Messinger[3]) und darauf auch von mir[4]) im Jahre 1892 ausgeführt wurde, zu demselben Schluss, weil durch diese Reduction Amido-o-phenylenazimidobenzol erhalten wird.

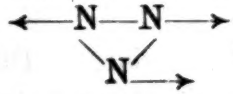
Nach der Beweisführung, dass Dinitrosoazoverbindungen nicht existiren, kann es kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass auch die Mononitrosoverbindungen keine wahre Nitroso-, sondern „Aznitrosoverbindungen“ sind, deren dreiwerthige Nitrosogruppe fünfwerthigen Stickstoff enthält. Ein vollständig befriedigender Beweis für diese Annahme ist allerdings noch nicht geführt worden, es spricht aber für dieselbe die Reduction der Mononitrosoazoverbindungen zu Azimidoverbindungen und weiter die Thatsache, dass sich diese Mononitrosoverbindungen weder durch Chromsäure noch durch Salpetersäure zu Nitroverbindungen oxydiren lassen: behandelt man Nitronitroso- oder auch Dinitromononitrosoazobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure, so erhält man „Tetranitrophenylaznitrosobenzol“, eine Verbindung, welche die empirische Formel des Tetranitromononitrosoazobenzols besitzt.[5])

---

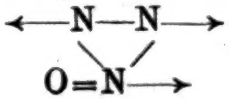
[1]) Dies. Journ. [2] 40, 267.
[2]) Ber. 25, 2661. [3]) Das. S. 898.
[4]) Dies. Journ. [2] 46, 128.
[5]) Ber. 25, 2664.

Auf Grund dieser Erkenntniss ist es unerlässlich, die bisher als Di- und Mononitrosoazoverbindungen bezeichneten Körper mit neuen Namen und Formeln zu belegen, die den ihnen isomeren Azimidoverbindungen gerecht werden. — Ueberdies scheint es mir auch jetzt schon an der Zeit zu sein, die oxydirten „Nitrosoazoverbindungen", sowie die „Trinitrosoazoverbindungen" von diesem neuen Standpunkte unserer Wissenschaft aus zu betrachten und dieselben bis auf weiteres als Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidoverbindungen aufzufassen und zu bezeichnen.

Um sich auf diesem Gebiete zurechtfinden und die bis jetzt von mir und meinen Schülern dargestellten Verbindungen überblicken zu können, sollen dieselben bei der weiter unten folgenden Zusammenstellung eingetheilt werden in:

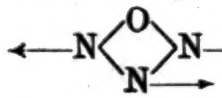
I. Azimidoverbindungen, denen die dreiwerthige Gruppe  $= .(N_2 : N):$ eigen ist.

II. Aznitrosoverbindungen, die charakterisirt werden durch die dreiwerthige Aznitrosogruppe



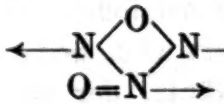
$= .(N_2 : NO):.$

III. Oxazimidoverbindungen, die gekennzeichnet werden durch die dreiwerthige Oxazimidgruppe



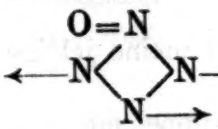
$= .(O : N_2 : N):.$

IV. Oxaznitrosoverbindungen, die ausgezeichnet sind durch die dreiwerthige Oxaznitrosogruppe



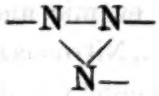
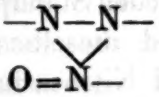
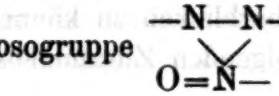
$= .(O : N_2 : NO):.$

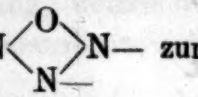
V. Nitrosazimidoverbindungen, in denen sich wahrscheinlich die dreiwerthige Nitrosazimidogruppe



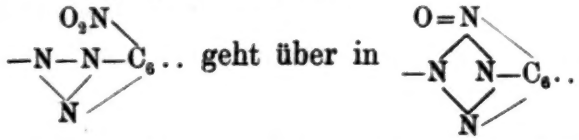
$= .(ON : N_2 : N):$ vorfindet.

Wenngleich zugestanden werden muss, dass die Constitution der Oxazimido-, der Oxaznitroso- und der Nitrosazimido-

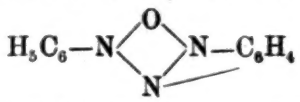
verbindungen nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so kann man es sich doch nicht verhehlen, dass Vieles für die Annahme der gegebenen Formeln spricht. Nehmen die Azimidoverbindungen bei ihrer Oxydation ein Sauerstoffatom auf, so entsteht keine Aznitrosoverbindung, die Gruppe  geht also nicht in die Gruppe  über, sondern es entstehen Körper, die isomer sind mit den Aznitrosoverbindungen. Gelingt es, die Aznitrosoverbindungen bei ihrer Oxydation um ein Sauerstoffatom zu bereichern, so entstehen nicht Nitroazoverbindungen, es wird also die Aznitrosogruppe  nicht in eine Azo- und Nitrogruppe ($\leftarrow\!\!-N=N-\!\!\rightarrow + \leftarrow\!\!-NO_2$) verwandelt, sondern es bilden sich isomere Körper, die ich mit dem Namen Oxaznitrosoverbindungen bezeichne. — Durch die bis jetzt ausgeführten Oxydationen der Azimido- und Aznitrosoverbindungen ist somit nachgewiesen, dass der in sie eintretende Sauerstoff sich nicht mit dem Imidstickstoff oder der Nitrosogruppe $\equiv N\!-\!O$ verbindet; unzulässig ist aber auch die Annahme, dass sich das Sauerstoffatom zwischen Kohlenstoff und Stickstoff einschiebt; wäre dies der Fall, so müssten die Verbindungen durch fortgesetzte Oxydation gespalten werden.

Gegen eine Oxydation der Kohlenwasserstoffreste sprechen unsere Erfahrungen, die wir über die Oxydation des Benzols und seiner Derivate besitzen. — Es hat somit diejenige Annahme am meisten für sich, dass bei der Oxydation der in Rede stehenden Verbindungen das Sauerstoffatom zwischen die beiden Azinstickstoffatome eingelagert wird, wodurch ein viergliedriger Ring gebildet werden würde, der ein Sauerstoff- und drei Stickstoffatome enthielte. — Mit einer solchen Function des eintretenden Sauerstoffatoms, wie sie durch das Radical  zum Ausdruck gelangt, harmonirt meine jetzige Auffassung von der Verkettung der Nitrosogruppe mit den zu ihr orthogelagerten Azinstickstoffatomen in dem von mir dargestellten „s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol", das nun-

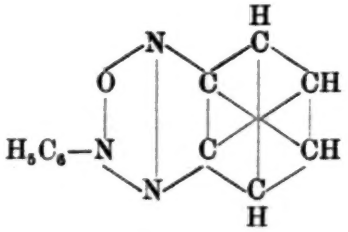
mehr als eine Nitro-nitrosazimido- und nicht als eine wahre Nitroso-nitroazimidoverbindung betrachtet werden muss. Ich nehme also an, dass sich die bei der Reduction der Nitrogruppe entstehende Nitrosogruppe im Entstehungszustande mit den beiden Azinstickstoffatomen verbindet, indem zwischen diesen die Bindung aufgehoben wird:



Eine andere Anlagerung der zu den Azinstickstoffatomen orthogestellten Nitrosogruppe ist in einem solchen Falle gar nicht denkbar; weiter muss aber auch zugegeben werden, dass eine gewisse Analogie zwischen den Nitrosazimido- und den Oxazimidoverbindungen nicht zu verkennen ist. Betrachtet man nun die Oxazimidoverbindungen in diesem Lichte, so braucht man sich über ihre grosse Beständigkeit nicht mehr zu wundern, käme doch dem einfachsten Körper dieser Art, dem o-Phenylen-oxazimidobenzol, die Formel

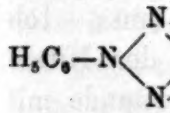


zu, die man, um die Stabilität der Verbindung noch mehr in die Augen springen zu lassen, folgendermassen wiedergeben könnte:



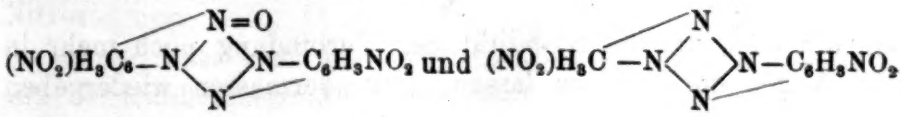
Sobald es meine Zeit zulässt, werde ich das Studium dieser Verbindungen wieder aufnehmen, um die Structur derselben endgültig festzustellen. Ist meine Auffassung der Nitrosazimidoverbindungen die richtige, so müssen sie sich durch weitere geeignete Reduction in Azdiimidoverbindungen überführen lassen, in denen die beiden aromatischen Reste durch die vierwerthige Gruppe zusammengehalten

werden. Dem Phenyl-azdiimidobenzol käme die Formel



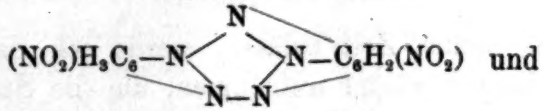
zu.

Die Bildung des p-Bromphenyl-nitrosazimido-nitrobenzols durch Reduction des Pikryl-p-bromphenylhydrazins, des Trinitrophenyl-p-bromazobenzols, des Dinitrophenylen-aznitroso-p-brombenzols und des Dinitrophenylenazimido-p-brombenzols gestattet nun aber auch noch einen weiteren Ausblick auf dies Gebiet der Chemie; sie führt auf den Gedanken, dass sich höchtwahrscheinlich alle Nitrogruppen, die Orthostellung zu einer Hydrazin-, Azo-, Azimido-, Azdiimidogruppe etc. einnehmen, an diese Gruppen anlagern lassen werden. — Es ist also die Hoffnung berechtigt, von dem p-Nitro-o-phenylen-aznitroso-o-p-dinitrobenzol, $(NO_2)(NO_2)H_3C_6.(N_2:NO):C_6H_3NO_2$, das ich im Verein mit dem Herrn Dr. Hermann dargestellt habe, durch Reduction zu dem p-Nitro-o-phenylen-nitrosazimido-p-nitrobenzol und weiter zu dem p-Nitro-o-phenylen-azdiimido-p-nitrobenzol zu gelangen, denen die Formeln

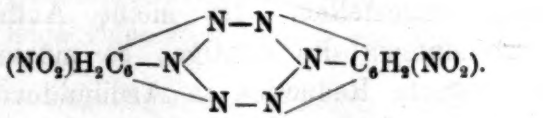


zukommen würden.

Durch weitere Nitration der vorstehenden Azdiimidoverbindung und darauf folgende geeignete Reduction der nitrirten Substanzen müssten dann schliesslich Körper entstehen, die 5- und 6atomige Stickstoffringe aufzuweisen hätten und die den folgenden Formeln entsprechen würden:



und



Anmerkung. In den letzten Decennien ist eine Reihe neuer Stickstoffverbindungen aufgefunden worden, und es lässt sich voraussehen, dass die Zahl derselben durch die rastlose Thätigkeit der Chemiker rasch vermehrt werden wird. Aus diesem Grunde ist es uner-

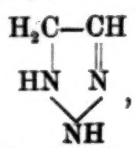
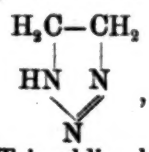
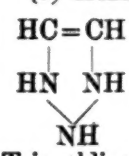
lässlich, sobald als möglich eine durchgreifende, rationelle Nomenclatur für die Stickstoffverbindungen einzuführen, bei der man sich die Bezeichnung der organischen Verbindungen zum Muster nehmen könnte. Mit Freuden ist es zu begrüssen, dass in dieser Hinsicht bereits von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht worden sind, so von Widmann[1]), von Kehrmann-Messinger[2]) und von v. Pechmann.[3])

Nach meiner Auffassung muss bei der Schöpfung einer rationellen Nomenclatur ebensowohl die Art, die Zahl und die gegenseitige Lagerung der Atome, als auch die Art und der Ort einer charakteristischen Bindung im Moleküle angegeben werden. — Die Art der Atome werde wie immer bezeichnet durch den Namen des Elementes, die Zahl der Atome werde, wie bisher gebräuchlich, durch lateinische oder griechische Namen wiedergegeben, und die gegenseitige Lagerung der Atome möge man durch diejenigen Ausdrücke und Symbole kennzeichnen, die man in der Kohlenstoffchemie verwendet, wie das bereits von Kehrmann-Messinger geschehen ist. — Um die Art der Bindung durch Sprache und Schrift hervorzuheben, will ich die Namen aller Verbindungen mit offen kettenförmiger Bindung der mehrwerthigen Kernatome auf „n", die mit ringförmiger Bindung dagegen auf „l" endigen lassen. — Die einfachste Bindung einer Verbindung werde in ihrem Namen durch „a", einmalige Doppelbindung durch „e", zweimalige Doppelbindung durch „i" etc. vor dem Endconsonanten angedeutet. — Der Ort mehrfacher Bindung in einer Verbindung könnte bei offen kettenförmiger Bindung der Kernatome durch Zahlen unter der Doppelbindung, bei Ringbindung durch die Silben „en" und „in" inmitten des Namens der Verbindung, weiter aber auch durch je zwei Zahlen zum Ausdruck gebracht werden, welche die Atome andeuten, zwischen denen Doppelbindung vorhanden ist. — Eine Doppelbindung zwischen dem ersten und zweiten Stickstoffatome offener Ketten werde mit 1, eine solche zwischen dem zweiten und dritten Atome mit 2 bezeichnet u. s. f. — In Verbindungen mit Ringbindung soll die Silbe „en" eine, „in" dagegen zwei Doppelbindungen oder eine dreifache Bindung andeuten. Bei zwei Doppelbindungen kann die Silbe „en" auch wiederholt werden. Die die Lagerung der Doppelbindung charakterisirenden Silben werden entweder an die nothwendig werdende Bezeichnung des Stickstoffs oder des Kohlenstoffs angehängt.

Beispiele zur Erläuterung des Vorstehenden:

$$\underset{1}{N-N-N-N-N=N}, \quad \underset{2}{N-N-N-N=N-N}, \quad \underset{3}{N-N-N=N-N-N}.$$

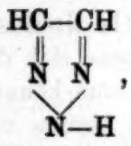
(1) Hexazenkern (2) Hexazenkern (3) Hexazenkern

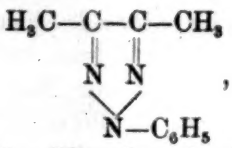
v-Triazalendicarbal v-Triazeldicarbal v-Triazaldicarbel.

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 186.

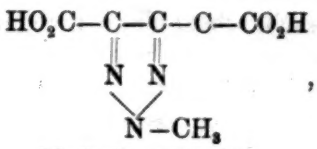
[2]) Ber. **25**, 901. [3]) Das. **21**, 2751 u. Ann. Chem. **262**, 256.



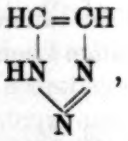
v-Triazalindicarbal



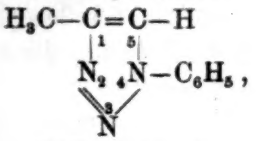
Phenyl-v-triazalin-dimethyldicarbal



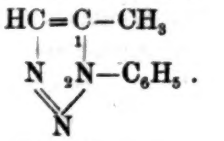
Methyl-v-triazalin-dicarbaldicarbonsäure.



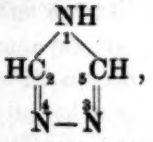
v-Triazel-dicarbel



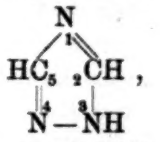
(4)-Phenyl-v-triazel-(1)-methyldicarbel



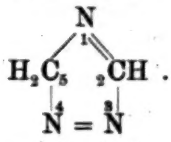
(2)-Phenyl-v-triazel-(1)-methyldicarbel.



m-(2,3)(4,5)-Dicarbalintriazal,



m-(1,2)(4,5)-Dicarbalintriazel,



m-Dicarbalentriazel.

Die eingeklammerten Zahlen hinter m deuten die Lagerung der Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen an.

Classification und neue Benennung der Stickstoffwasserstoffe etc.

A. Stickstoffwasserstoffe mit offen kettenförmiger Stickstoffbindung.

I. Azane der Formel N_nH_{n+2}:

NH_3, Azan (Ammoniak), H_2N-NH_2 etc. Diazan (Hydrazin).

II. Azene der Formel N_nH_n:

$HN=NH$, Diazen, $H_2N-N=NH$ etc. Triazen.

III. Azine der Formel N_nH_{n-2}:

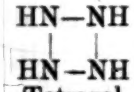
$HN=N-N=NH$ etc. Tetrazin etc.

B. Stickstoffwasserstoffe mit ringförmiger Stickstoffbindung.

aa) Isocyklische Stickstoffwasserstoffe.

I. Azale der Formel N_nH_n:

Triazal,



etc. Tetrazal.

II. Azele der Formel N_nH_{n-2}:

Triazel, (Stickstoffwasserstoffsäure.)

etc. Tetrazel.

III. Azile der Formel N_nH_{n-4}:

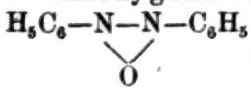
N_5H, Pentazil, N_6H_2 etc. Hexazil etc.

bb) Heterocyklische Stickstoffverbindungen.

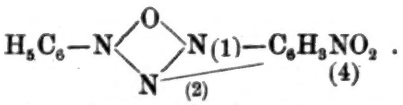
Verbindungen mit Stickstoff-Sauerstoffkernen.

I. Kerne mit einfacher Atombindung:

Azoxygenale:

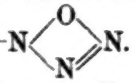


, Diphenyldiazoxygenal,



. Phenyl-as-nitro-o-phenylen-triazoxygenal.

II. Kerne mit einer Doppelbindung der Stickstoffatome.

Azeloxygenale. Beispiel: 

etc. Triazeloxygenalkern.

Verbindungen mit Stickstoff-Kohlenstoffkernen.

Zur Kenntniss der Namen dieser Verbindungen siehe die bereits oben angegebenen Beispiele.

Zusammenstellung der aus den o-Nitrohydrazinen, o-Nitroazoverbindungen und o-Nitro-azimiden dargestellten Verbindungen.

Um die Namen und Formeln der Verbindungen, deren Radicale sich oft wiederholen, vereinfachen zu können, sei bemerkt, dass später für o-Phenylen meist nur Phenylen geschrieben werden wird, und dass dann auch die Zahlen, welche die Stellung der Radicale in den Molekülen andeuten, weggelassen werden sollen. — Zur besseren Orientirung wird von jeder Verbindung der Schmelzpunkt und die Litteratur angegeben und der frühere Name eingeklammert hinzugefügt werden.

A. Verbidungen mit 2 aromatischen Kernen.

I. Azimidoverbindungen.

1. m-Chlor-o-phenylenazimidobenzol,

$$H_5C_6.\underset{1}{(N_2}:\underset{5}{N)}:C_6H_3\underset{2}{Cl}.^{1})$$

[1]) Klein, Inaug.-Dissert., Bern 1896. S. 14.

2. p-Nitro-o-phenylen-azimidobenzol (Dinitrosoazobenzol), $H_5C_6.(N_2:N):C_6H_3NO_2$ (1 2 4). Schmelzp. 178°.[1])

3. p-Amido-o-phenylenazimidobenzol,

$$H_5C_6.(N_2:N):C_6H_3NH_2 \quad (1\ 2\ 4).$$

Schmelzp. 183°.[2])

4. o-p-Dinitro-o-phenylenazimidobenzol (Dinitrosonitrobenzol), $H_5C_6.(N_2:N):C_6H_2NO_2NO_2$ (1 2 4 6). Schmelzp. 219°—220°.[3])

5. p-Nitro-o-phenylen-azimido-o-p-dinitrobenzol (Dinitrodinitrosoazobenzol), $NO_2NO_2H_3C_6.(N_2:N):C_6H_3NO_2$ (4 2 1 2 4). Schmelzp. 238°.[4])

6. p-Nitrophenylenazimido-p-chlorbenzol (o-p-Dinitrosophenyl-p-chlorazobenzol), $ClH_4C_6.(N_2:N):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 126°—127°.[5])

7. Dinitrophenylenazimido-p-chlorbenzol (Dinitroso-nitrophenyl-p-chlorazobenzol), $ClH_4C_6.(N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 200°.[6])

8. p-Nitrophenylenazimido-m-chlorbenzol (Dinitrosophenyl-m-chlorazobenzol), $ClH_4C_6.(N_2:N):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 159°.[7])

9. Dinitrophenylenazimido-m-chlorbenzol (Dinitrosonitrophenyl-m-chlorazobenzol). Schmelzp. 184°.[8]).

10. p-Nitrophenylenazimido-p-brombenzol (Dinitrosophenyl-p-bromazobenzol), $BrH_4C_6.(N_2:N):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 222°.[9])

11. Dinitrophenylenazimido-p-brombenzol (Dinitrosonitrophenyl-p-bromazobenzol), $BrH_4C_6.(N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 241°.[10])

12. o-Nitro-p-chlor-o-phenylenazimidobenzol (Dinitrosochlorazobenzol), $H_5C_6.(N_2:N):C_6H_2Cl(NO_2)$ (1 2 4 6). Schmelzp. 199°—200°.[11])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 252. 1889.
[2]) Ber. **25**, 898. 1892 u. dies. Journ. [2] **46**, 128. 1892.
[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 266. [4]) Das. **42**, 130. [5]) Das. **43**, 491.
[6]) Das. S. 487. [7]) Das. **44**, 459. [8]) Das. S. 454.
[9]) Das. S. 73. [10]) Das. S. 71.
[11]) Walter, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 15.

13. o-Nitro-p-brom-o-phenylenazimidobenzol (Dinitrosobromazobenzol), $H_5C_6.(N_2:N):C_6H_2BrNO_2$. Schmelzp. 210°—211°. [1])

14. Nitro(4)dichlor(3,6)-o-phenylenazimidobenzol (Dinitrosodichlorazobenzol), $H_5C_6.(N_2:N):C_6HClClNO_2$. Schmelzp. 164°—165°. [2])

15. o-Phenylenazimido-p-toluol, $(CH_3)H_4C_6.(N_2:N):C_6H_4$. Schmelzp. 114°. [3])

16. p-Nitrophenylenazimido-p-totuol (p-Tolyldinitrosoazobenzol), $(CH_3)H_4C_6.(N_2:N):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 166°. [4])

17. p-Amidophenylenazimido-p-toluol, $(CH_3)H_4C_6.(N_2:N):C_6H_3NH_2$. Schmelzp. 212—213°. [5])

18. Dinitrophenylenazimido-p-toluol (p-Tolyl-dinitrosonitroazobenzol), $(CH_3)H_4C_6.(N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 185°. [6])

19. Dinitrophenylenazimido-o-toluol, $(CH_3)H_4C_6.(N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 194°.

20. p-Nitrophenylenazimido-as-m-xylol, $(CH_3)_2H_3C_6.(N_2:N):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 138°. [7])

21. o-p-Dinitrophenylenazimido-as-m-xylol, $(H_3C)_2H_3C_6.(N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 125°. [8])

22 p.-Nitrophenylen-α-azimidonaphtalin (o-p-Dinitrosophenyl-α-azonaphtalin), $(\alpha)H_7C_{10}.(N_2:N):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 162°. [9])

---

[1]) Walter, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 21—23.

[2]) Walter, das. S. 27—31.

[3]) Klein, Inaug.-Dissert. Bern 1896, S. 53.

[4]) Mayer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 33—34. Klein, Dissert. Bern 1896, S. 41.

[5]) Klein, Dissert. S. 44.

[6]) Mayer, Dissert. 1889, S. 24—29.

[7]) Klein, Inaug.-Dissert. S. 37.

[8]) Klein, das. S. 25—28.

[9]) Dies. Journ. [2] **43**, 188.

23. p-Nitrophenylen-β-azimidonaphtalin,
$(\beta)H_7C_{10}.(N_2:N):C_6H_3NO_2$.
Schmelzp. 178°.[1])

24. Dinitrophenylen-α-azimidonaphtalin (Dinitrosonitrophenyl-α-azonaphtalin), $(\alpha)H_7C_{10}.(N_2.N):C_6H_2(NO_2)_2$.
Schmelzp. 210°.[2])

25. Dinitrophenylen-β-azimidonaphtalin,
$(\beta)H_7C_{10}.(N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2$.
Schmelzp. 231°.[3])

II. Aznitrosoverbindungen.

Die einfachste Verbindung dieser Art ist noch nicht bekannt geworden; ich hoffe aber, das o-Phenylenaznitrosobenzol, $H_5C_6.(N_2:NO):C_6H_4$, durch geeignete Reduction des o-Nitroazobenzols darstellen zu können.

1. m-Chlor-o-phenylenaznitrosobenzol (o-Nitroso-m-chlorazobenzol), $H_5C_6.(N_2:NO):C_6H_3Cl$ (1, 2, 5). Schmelzp. 142,5° oder auch 136°—137°.[4])

2. m-Brom-o-phenylenaznitrosobenzol,
$H_5C_6.(N_2:NO):C_6H_3Br$.
Schmelzp. 124°.

3. p-Nitrophenylenaznitrosobenzol (Nitronitrosoazobenzol), $H_5C_6.(N_2:NO):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 175°.[5])

4. Dinitrophenylenaznitrosobenzol (Dinitronitrosoazobenzol), $H_5C_6.(N_2:NO):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 249°—250°.[6])

5. p-Nitrophenylenaznitroso-o-p-dinitrobenzol (Trinitronitrosoazobenzol), $NO_2NO_2H_3C_6.(N_2:NO):C_6H_3NO_2$ (4, 2, 1, 2, 4).
Schmelzp. 220°.[7])

6. p-Nitrophenylenaznitroso-p-chlorbenzol (Nitronitrosophenyl-p-chlorazobenzol), $ClH_4C_6.(N_2:NO):C_6H_4NO_2$.
Schmelzp. 217°—218°.[8])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 188. [2]) Das. S. 183. [3]) Das. S. 183—184.
[4]) Das. **37**, 356 u. **44**, 68. [5]) Das. **40**, 254.
[6]) Tageblatt d. 59. Vers. d. Nat. u. Aerzte. Berlin 1886; dies. Journ. [2] **37**, 347; Ber. **22**, 1664; Böhm, Inaug.-Dissert. Freiburg 1891, S. 7.
[7]) Dies. Journ. [2] **42**, 129. [8]) Das. **43**, 490.

7. Dinitrophenylenaznitroso-p-Chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-p-chlorazobenzol),

$$ClH_4C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 242°—243°. [1])

8. Dinitrophenylenaznitroso-nitro-p-chlorbenzol (Trinitronitroso-p-chlorazobenzol),

$$Cl(NO_2)H_3C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 180°—181°. [2])

9. Dinitrophenylenaznitrosodinitro-p-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyldinitro-p-chlorazobenzol),

$$Cl(NO_2)_2H_2C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 160°—161°. [3])

10. p-Nitrophenylenaznitroso-m-chlorbenzol (Nitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol), $ClH_4C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 202°. [4])

11. Dinitrophenylenaznitroso-m-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol),

$$ClH_4C_6 : (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 204°—205°. [5])

12. Dinitrophenylenaznitroso-nitro-m-chlorbenzol $Cl(NO_2)C_6H_3 . (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 194°. [6])

13. p-Nitrophenylenaznitroso-p-brombenzol (Nitronitrosophenyl-p-bromazobenzol), $BrH_4C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 242°. [7])

14. Dinitrophenylenaznitroso-p-brombenzol (Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol),

$$BrH_4C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2.$$ Schmelzp. 269°. [8])

15. Dinitrophenylenaznitroso-o-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-o-chlorazobenzol),

$$ClH_4C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 244°—245°. [9])

16. p-Nitrophenylenaznitroso-p-toluol,

$$(CH_3H_4C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_3(NO_2).$$

Schmelzp. 181°. [10])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 486. [2]) Das. S. 488. [3]) Das. S. 489.
[4]) Das. **44**, 458. [5]) Das. S. 453. [6]) Das. S. 454. [7]) Das. S. 72.
[8]) Das. S. 70.
[9]) Ber. **24**, 1662.
[10]) Mayer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 35—36.

17. Dinitrophenylenaznitroso-p-toluol (Dinitronitrosophenyl-p-azotoluol), $(CH_3)H_4C_6.(N_2.NO):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 222°. [1])

18. p-Nitrophenylenaznitroso-o-toluol (Nitronitrosophenyl-o-azotoluol), $(CH_3)H_4C_6.(N_2:NO):C_6H_3(NO_2)$. Schmelzp. 152°.

19. Dinitrophenylenaznitroso-o-toluol (Dinitronitrosophenyl-o-azotoluol), $(CH_3)H_4C_6.(N_2:NO)C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 194°.

20. p-Nitrophenylenaznitroso-as-m-xylol

$$(\underset{4}{CH_3})(\underset{2}{CH_3})H_3C_6.(\underset{1}{N_2}:\underset{2}{NO}):C_6H_3\underset{4}{NO_2}.$$

Schmelzp. 158°. [2])

21. Dinitrophenylenaznitroso-as-m-xylol

$$(\underset{4}{CH_3})(\underset{2}{CN_3})H_3C_6.(\underset{1}{N_2}:\underset{2}{NO}):C_6H_2\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}.$$

Schmelzp. 192°. [3])

22. p-Nitrophenylen-α-aznitrosonaphtalin (Nitronitrosophenyl-α-azonaphtalin), $(\alpha)H_7C_{10}.(N_2:NO):C_6H_3NO_2$. Schmelzp. 201°. [4])

23. p-Nitrophenylen-β-aznitrosonaphtalin,

$$(\beta)H_7C_{10}.(N_2:NO):C_6H_3NO_2.$$

Schmelzp. 225°. [5])

24. Dinitrophenylen-α-aznitrosonaphtalin (Dinitronitrosophenyl-α-azonaphtalin), $(\alpha)H_7C_{10}.(N_2:NO):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 232°. [6])

25. Dinitrophenylen-β-aznitrosonaphtalin,

$$(\beta)(H_7C_{10}.(N_2:NO):C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 245°. [7])

III. Oxazimidoverbindungen.

1. p-Nitrophenylen-oxazimido-p-brombenzol (Dinitrosophenyl-p-bromazoxybenzol), $\underset{4}{BrH_4C_6}.(O:\underset{1}{N_2}:\underset{2}{N}):\underset{4}{C_6H_3NO_2}$. Schmelzp. 202°. [8])

---

[1]) Mayer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 21—23
[2]) Klein, Inaug.-Dissert. Bern 1896, S. 35—36.
[3]) Klein, das. S. 23—24.
[4]) Dies. Journ. [2] **43**, 186. [5]) Das. S. 187. [6]) Das. S. 182.
[7]) Das. 183. [8]) Das. **44**, 77.

2. Dinitrophenylen-oxazimido-p-brombenzol (Dinitrosonitrophenyl-p-bromazoxybenzol),

$$BrH_4C_6.(O:N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 219°.[1])

IV. Oxaznitrosoverbindungen.

1. p-Nitrophenylen-oxaznitroso-m-chlorbenzol (Nitronitrosophenyl-m-chlorazoxybenzol),

$$ClH_4C_6.(O:N_2:N):C_6H_3(NO_2).$$

Schmelzp. 166°—167°.[2])

2. Dinitrophenylen-oxaznitroso-p-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-p-chlorazoxybenzol),

$$ClH_4C_6.(O:N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2.$$

Schmelzp. 223°—224°.[3])

3. Dinitrophenylen-oxaznitroso-p-brombenzol, $BrH_4C_6.(O:N_2:N):C_6H_2(NO_2)_2$. Schmelzp. 257°.[4])

V. Nitrosazimidoverbindungen.

1. as-Nitro-v-phenylin-nitrosazimido-p-brombenzol (s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol),

$$\underset{4}{BrH_4C_6}.(\underset{6}{ON}:\underset{1}{N_2}:\underset{2}{N}):\underset{4}{C_6H_2NO_2}.$$

Schmelzp. 215°.[5])

2. as-Nitro-v-phenylin-nitrosazimido-as-m-xylol, $\underset{4}{(CH_3)}\underset{2}{(CH_3)}H_3C_6.(\underset{6}{ON}:\underset{1}{N}:\underset{2}{N}):\underset{4}{C_6H_2NO_2}$. Schmelzp. 116°.[6])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 76. [2]) Das. S. 459—460.

[3]) Das. **43**, 487. [4]) Das. **44**, 76.

[5]) Ber. **25**, 1320.

[6]) Klein, Inaug.-Dissert. Bern 1896, S. 28—30. — Anmerk.: Zum Verständniss der beiden vorstehenden Namen sei bemerkt, dass ich das dreiwerthige Radical $(C_6H_3)^{III}$ aus dem Grunde mit dem Namen Phenylin bezeichnet habe, weil man das zweiwerthige Radical $(C_6H_4)^{II}$ Phenylen benannt hat. Will man diesen Namen nicht annehmen, so kann man für: 1. p-Bromphenyl-as-nitrosazimidonitrobenzol und für 2. as-m-Xylyl-as-nitrosazimidonitrobenzol setzen.

B. Verbindungen mit 3 aromatischen Kernen.

Von den vielen Gattungen dieser Körperfamilie sollen nur diejenigen aufgeführt werden, von denen Arten dargestellt worden sind.

I. Aznitroso-hydrazoverbindungen.

1. Dinitrophenylen-aznitroso-m-nitrophenyl-p-phenyl-hydrazin (Trinitronitrosoazobenzol-phenylhydrazin), $H_5C_6(NH)_2 . C_6H_3(NO_2) . (N_2:NO) : C_6H_2NO_2NO_2$. Zersetzungsp. 115°—116°.[1])

2. Dinitrophenylen-aznitroso-(p?o)-nitrophenyl-m-phenylhydrazin (Trinitronitrosoazobenzol-phenylhydrazin), $H_5C_6(NH)_2 . C_6H_3(NO_2) . (N_2:NO) : C_6H_2NO_2NO_2$. Zersetzungsp. 130°.[2])

3. Dinitrophenylen-aznitroso-m-nitrophenyl-p-hydrazo-p-chlorbenzol (Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin), $ClH_4C_6(NH)_2 . C_6H_3(NO_2) . (N_2:NO) C_6H_2NO_2NO_2$. Zersetzungsp. 110°—112°.[3])

4. Dinitrophenylenaznitroso-(o?p)-nitrophenyl-m-hydrazo-m-chlorbenzol (Trinitronitrosoazobenzol-m-chlorphenyhydrazin),

$$ClH_4C_6(NH)_2 . C_6H_3(NO_2) . (N_2 : NO) . C_6H_3(NO_2)_2,$$

Zersetzungsp. 169°—170°.[4])

II. Aznitroso-azoverbindungen.

1. as-Pikryl-azorthophenylen-aznitroso-p-chlorbenzol (Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol), $ClH_4C_6 . (N_2:NO) : C_6H_3 . N_2 . C_6H_2(NO_2)_3$.

Zersetzungsp. 202°—203°.[5])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 492. [2]) Das. **44**, 460—461,
[3]) Das. **43**, 493. [4]) Das. **44**, 462. [5]) Das. **43**, 493.

2. Dinitrophenylen-aznitroso-m-nitrophenyl-p-azo-p-chlorbenzol (Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol), $ClH_4C_6.N_2.C_6H_3(NO_2).(N_2:NO).C_6H_2(NO_2)_2$. Zersetzungsp. 217°—218°.[1])

3. Dinitrophenylenaznitroso-m-nitrophenyl-p-azo-nitro-p-chlorbenzol (Trinitronitrosoazobenzol-nitro-p-chlorazobenzol),

$ClH_3(NO_2)C_6 . N_2 . C_6H_3(NO_2 . (N_2 : NO) . C_6H_2(NO_2)_2$.

Zersetzungsp. 189°—190°.[2])

III. Azimido-aznitrosoverbindungen.

1. Dinitrophenylen-azimido-as-phenylen-aznitroso-p-chlorbenzol(Trinitrosonitroazobenzol-p-chlorazobenzol)?

$$ClH_4C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_3 . (N_2 : N) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Zersetzungsp. 146°—147°.[3])

2. Dinitrophenylen-azimido-phenylenaznitrosobenzol (Mononitrotrinitrosodisazobenzol)?,

$$H_5C_6 . (N_2 : NO) : C_6H_3 . (N_2 : N) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Zersetzungsp. 175°—176°.[4])

Anmerkung: Die unter III gegebenen Azimido-aznitrosoverbindungen sind aus dem Grunde mit einem Fragezeichen versehen, weil ihre Constitution mit Sicherheit nicht erwiesen ist; es wäre bei diesen Verbindungen auch denkbar, dass die Azimid- und Aznitrosogruppe vertauscht werden müssten. Weiter muss noch bemerkt werden, dass die Verbindung IV 2 auch ein Pikrylazobenzol-azimido-m-chlorbenzol sein könnte, wenngleich diese Annahme wenig für sich hat.

IV. Di-aznitrosoverbindungen.

1. Dinitrophenylen-aznitroso-phenylenaznitrosobenzol (Dinitrodinitroso-dis-azobenzol),

$$H_5C_6 . (N_2 : NO) : (C_6H_3) . (N_2 : NO) : C_6H_2(NO_2)_2.$$

Zersetzungsp. 158°.[5])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 494. [2]) Das. S. 495. [3]) Das. 494.
[4]) Das. **44**, 461. [5]) Das. S. 461.

2. Dinitrophenylen-aznitroso-phenylenaznitroso-m-chlorbenzol (Dinitrodinitroso-m-chlordisazobenzol)?

$$\underset{3}{ClH_4C_6} . (\underset{1,3}{N_2} : \underset{?}{NO}) : (\underset{1}{C_6H_3}) . (\underset{2}{N_2} : NO)\underset{4,6}{C_6H_2(NO_2)_2}.$$

Zersetzungsp. 225°—226°.[1])

C. Verbindungen mit 4 aromatischen Kernen.

Von diesen Körpern ist bis jetzt nur eine einzige Verbindung dargestellt, nämlich: Dinitrophenylen-aznitroso-dinitroazobenzol-p-chlorphenylhydrazin (Tetranitro-nitroso-dis-azobenzol-p-chlorphenylhydrazin),

$$\underset{4}{ClH_4C_6}.(NH)_2.\underset{2,3}{C_6H_3(NO_2)}.N_2.\underset{2,3}{C_6H_3(NO_2)}.(N_2:NO):\underset{4,6}{C_6H_2(NO_2)_2}.$$

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium, April 1897.

Ueber Sulfonketone der Naphtalinreihe;

von

J. Troeger und **F. Bolm.**

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

R. und W. Otto[1]) haben durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf Chlorketone einige Repräsentanten von Sulfonketonen dargestellt und an diesen nachgewiesen, dass, solange nur ein Sulfonrest (SO_2R) in das Keton eingetreten ist, die Ketonnatur der neuen Verbindung vollständig intact bleibt und dass erst ein zweiter eingeführter Sulfonrest die Reactionsfähigkeit der Ketongruppe herabmindert. Da die bisher ausgeführten Untersuchungen sich nur auf die Benzol- und Toluolreihe erstrecken, so haben wir weitere Versuche in der Naphtalinreihe angestellt und hierbei besonders unser Augenmerk darauf gerichtet, ob und eventuell in wie weit der höher molekulare Napthalinsulfonrest, ein oder zweimal in das Aceton

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 464.

[2]) R. u. W. Otto, dies. Journ. [2] **36**, 401.

eingeführt, die Reactionsfähigkeit herabdrückt. Auch haben wir Verbindungen dargestellt, in denen ausser dem Napthalinsulfonrest in das Keton nieder molekulare Sulfonreste (z. B. $C_6H_5SO_2$ oder $C_7H_7SO_2$) eingeführt sind und haben auch an solchen Verbindungen die Ketonnatur geprüft. Hierbei hat sich gezeigt, dass die im Nachstehenden verzeichneten Ketone mit einem oder zwei Sulfonresten ihren Ketoncharakter beibehalten und dass nur, wenn zwei Reste eintreten, insofern häufig eine Abschwächung des Ketoncharakters zu bemerken ist, als die Umsetzungen mit den üblichen Ketonreagentien nicht mehr bei gewöhnlichem, sondern erst bei Anwendung von erhöhtem Druck eintreten.

Mono-β-naphtylsulfonaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7$ (β).

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man β-naphtalinsulfinsaures Salz auf Monochloraceton einwirken, wobei die Umsetzung im Sinne der nachstehenden Gleichung verläuft:

$$CH_3 . CO . CH_2Cl + C_{10}H_7SO_2Na = NaCl + CH_3 . CO . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7.$$

Man erhitzt das naphtalinsulfinsaure Salz in wässrig-alkoholischer Lösung mit Chloraceton auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Chloracetons vollständig verschwunden ist. Alsdann trennt man die braunrot gefärbte alkoholische Lösung von dem ausgeschiedenen Chlornatrium durch Filtration, kocht das Filtrat behufs Entfärbung mit Thierkohle und engt es dann bis zur beginnenden Krystallabscheidung ein. Das auf diese Weise erhaltene Reactionsprodukt bildet gelbliche Blätter, ist fast rein und wird in einer Menge erhalten, die nahezu 80% der theoretischen Ausbeute ausmacht. Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol oder aus Eisessig wird das Sulfonketon analysenrein erhalten und bildet so gereinigt weisse, langgestreckte Blättchen.

Analysen:

1. 0,2156 Grm. Substanz gaben 0,4977 Grm. CO_2 = 0,1357 Grm. C = 62,9% C u. 0,0966 Grm. H_2O = 0,0107 Grm. H = 5,0% H.

2. 0,3470 Grm. Substanz gaben 0,7978 Grm. CO_2 = 0,2176 Grm. C = 62,7% C u. 0,1530 Grm. H_2O = 0,0170 Grm. = 4,9% H.

3. 0,2429 Grm. Substanz gaben 0,2221 Grm. $BaSO_4$ = 0,0305 Grm. S = 12,6% S.

4. 0,4115 Grm. Substanz gaben 0,3895 Grm. $BaSO_4$ = 0,535 Grm. S = 13,0% S.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}SO_3$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{13}	156	62,9 %	62,9	62,7 %	—	—
H_{12}	12	4,8 „	5,0	4,9 „	—	—
S	32	12,9 „	—	—	12,6	13,0 %
O_3	48	19,4 „	—	—	—	—.
	248	100 %				

Das durch die oben angeführte Umsetzung gewonnene Mono-β-naphtylsulfonaceton schmilzt bei 130°, ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in heissem Wasser, unlöslich dagegen in kaltem Wasser. Dass in diesem Sulfonketon der Ketoncharakter noch erhalten ist, mögen die nachstehend verzeichneten Derivate beweisen.

Mono-β-naphtylsulfonacetoxim, $CH_3 . C(NOH) . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7$ (β).

Zur Darstellung dieses Oxims bringt man zu der alkoholischen Lösung des Ketons die entsprechenden Mengen wässriger Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat und erwärmt alsdann auf dem Wasserbade. Hierbei tritt Kohlensäureentwicklung auf; nach kurzem Erwärmen lässt man erkalten, wäscht das ausgeschiedene weisse Krystallpulver nach dem Abfiltriren mit Wasser aus und krystallisirt dann aus ganz verdünntem Alkohol um. Man erhält so das Oxim als feine weisse Blättchen vom Schmelzp. 172°. Das Produkt ist in den üblichen Lösungsmitteln, sowie in heissem Wasser reichlich löslich, nicht löslich in kaltem Wasser.

Analysen:

1. 0,2204 Grm. Substanz gaben 0,4810 Grm. CO_2 = 0,1312 Grm. C = 59,5% C u. 0,0984 Grm. H_2O = 0,0109 Grm. H = 5,0% H.

2. 0,1895 Grm. Substanz gaben 8,7 Ccm. Stickstoff bei 22° und 765 Mm. Druck = 0,009922 Grm. N = 5,2% N.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}SNO_3$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{13}	156	59,3 %	59,5 %	—
H_{13}	13	4,9 „	5,0 „	—
S	32	12,2 „	—	—
N	14	5,3 „	—	5,2 %
O_3	48	18,3 „	—	—.
	263	100 %		

Mono-β-naphtylsulfonacethydrazon, $CH_3 . C(N_2H . C_6H_5) . CH_2 . SO_2C_{10}H_7 (\beta)$.

Dieses Hydrazon erhält man, wenn die alkoholische Lösung des β-Naphtylsulfonacetons mit den entsprechenden Mengen wässriger Lösungen von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade ca. 1 Stunde lang erhitzt wird. Durch Abdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt man das Hydrazon, das nach dem Waschen mit Wasser aus Eisessig unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wird und auf diese Weise gereinigt gelbliche Krystallkörner bildet, die beim längeren Liegen sich bräunen.

Analysen:

1. 0,3419 Grm. Substanz gaben 0,8439 Grm. CO_2 = 0,2301 Grm. C = 67,3 % C u. 0,1760 Grm. H_2O = 0,0196 Grm. H = 5,7 % H.

2. 0,1752 Grm. Substanz gaben bei 26° u. 755 Mm. Druck 13,5 Ccm. N = 0,01489 Grm. N = 8,5 % N.

3. 0,3458 Grm. Substanz gaben 0,2405 Grm. $BaSO_4$ = 0,0330 Grm. S = 9,5 % S.

		Berechnet für $C_{19}H_{18}SN_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_{19}	228	67,5 %	67,3 %	—	—
H_{18}	18	5,3 „	5,7 „	—	—
S	32	9,5 „	—	—	9,5 %
N_2	28	8,3 „	—	8,5 %	—
O_2	32	9,4 „	—	—	—
	338	100,0 %.			

Das Mono-β-naphtylsulfonacethydrazon schmilzt bei 147°, ist löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

Mono-β-naphtylsulfonacetonphenylmercaptol, $CH_3 . C(SC_6H_5)_2 . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 (\beta)$.

Dieses Mercaptol kann durch Condensation des Sulfonketons mit Thiophenol dargestellt werden. Zu diesem Zwecke wird das feinpulverisirte Sulfonketon mit einem Ueberschuss von Thiophenol und etwas Benzol versetzt, dann zuvor geschmolzenes und dann pulverisirtes Chlorzink zugegeben und in das dünnbreiige Gemisch so lange trocknes Salzsäuregas in

einem kräftigen Strome eingeleitet, bis das Gemenge zusammensintert. Dunstet man nunmehr das Benzol ab, so hinterbleibt das Reactionsprodukt als eine braungelbe, schleimige und äusserst klebrige Masse, die aber allmählich fest und krystallinisch wird. Zur weiteren Reinigung pulverisirt man das festgewordene Produkt, wäscht mit Wasser und krystallirt aus Alkohol unter Zugabe von etwas Thierkohle um. Man erhält so das Mercaptol in Form von weissen, büschelförmig angeordneten Nädelchen, die bei 100° schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht löslich sind.

Analysen:

1. 0,3358 Grm. Substanz gaben 0,8174 Grm. CO_2 = 0,2229 Grm. C = 66,4 % C und 0,1599 Grm. H_2O = 0,0178 Grm. H = 5,3 % H.

2. 0,1827 Grm. Substanz gaben 0,2796 Grm. $BaSO_4$ = 0,0384 Grm. S = 21,0 % S.

		Berechnet für $C_{25}H_{22}S_3O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C_{25}	300	66,7 %	66,4 %	—
H_{22}	22	4,9 „	5,3 „	—
S_3	96	21,3 „	—	21,0 %
O_2	32	7,1 „	—	—.
	450	100,0 %		

Mono-β-naphtylsulfonacetamin, $CH_3 . C(NH) . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 (\beta)$.

Mit Ammoniak bildet das Naphtylsulfonaceton keine additionelle Verbindung, sondern ein Condensationsprodukt gemäss der nachstehenden Gleichung:

$$C_{10}H_7 . SO_2CH_2 . CO . CH_3 + NH_3 + H_2O + C_{10}H_7SO_2 . CH_2 . C(NH) . CH_3.$$

Zur Darstellung dieses Körpers leitet man in die heisse alkoholische Lösung des Sulfonketons Ammoniakgas bis zum Erkalten ein. Die schon während des Einleitens sich abscheidenden Krystalle, deren Menge durch Einengen der Mutterlauge vermehrt werden kann, werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So gewinnt man das Mono-β-naphtylsulfonacetamin in Form kleinster, weisser Blättchen vom Schmelzp. 124°, die leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Benzol, Ligroïn und heissem Wasser sind, unlöslich dagegen in kaltem Wasser.

Analysen:

1. 0,2118 Grm. Substanz gaben 0,4918 Grm. CO_2 = 0,1341 Grm. C = 63,3 % C u. 0,1063 Grm. H_2O = 0,0118 Grm. H = 5,6 H.

2. 0,2085 Grm. Substanz gaben bei 21° u. 764 Mm. Druck 10,6 Ccm. N = 0,01209 Grm. N = 5,8 % N.

		Berechnet für ($C_{13}H_{13}SNO_2$):	Gefunden: 1.	2.
C_{13}	156	63,2 %	63,3 %	—
H_{13}	13	5,3 „	5,6 „	—
S	32	12,9 „	—	—
N	14	5,7 „	—	5,8 %
O_2	32	12,9 „	—	—.
	247	100,0 %		

Eine Verbindung des β-Naphtylsulfonacetons mit Natriumbisulfit konnte in alkoholischer Lösung weder bei gewöhnlichem noch bei erhöhtem Drucke erhalten werden. Wird fein pulverisirtes Sulfonketon mit einer concentrirten wässrigen Natriumbisulfitlösung geschüttelt, so bildet sich zwar ein voluminöser Brei von Krystallen, der vielleicht eine additionelle Verbindung darstellt, doch bleibt beim Auswaschen dieser Verbindung mit Wasser schliesslich nur das ursprüngliche Sulfonketon zurück. Gleichfalls ohne Erfolg waren andererseits die Versuche, Cyanwasserstoff an das Sulfonketon anzulagern. Ein Cyanhydrin konnte nicht erhalten werden. Um zu entscheiden, welchen Zerfall das Sulfonketon bei der Oxydation erleiden würde, wurde dasselbe mit heisser Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Es war zu erwarten, dass bei der Oxydation der Zerfall im Sinne einer der beiden nachstehenden Gleichungen von statten gehen würde:

I. $C_{10}H_7SO_2 . CH_2 . CO . CH_3 + O_3 = CH_3COOH + C_{10}H_7 . SO_2 . COOH.$

II. $C_{10}H_7SO_2 . CH_2 . CO . CH_3 + O_3 = H.COOH + C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 . COOH.$

Lässt man, wie oben bereits angedeutet, heisse Permanganatlösung auf die heisse wässrige Lösung des Sulfonketons einwirken, so findet Kohlensäureentwicklung statt. Aus dem Filtrat von abgeschiedenem Mangansuperoxyd lässt sich nach dem Einengen und Ansäuern mit Schwefelsäure Essigsäure abdestilliren. Dieselbe wurde in Silberacetat übergeführt und ergab letzteres 64,5 % Ag, während die Formel CH_3COOAg 64,7 % Ag verlangt. Neutralisirt man den sauren Destillationsrückstand mit Pottasche, dunstet zur Trockne und zieht

dann den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so erhält man Krystallblättchen, die bei der Analyse 16,0% K ergaben, während naphtylsulfonsaures Kalium, $C_{10}H_7SO_2OK$, 15,9% K verlangt. Diese Resultate werden aber obigen beiden Gleichungen gerecht, denn einerseits kann Naphtylsulfonameisensäure durch weitere Oxydation in Naphtalinsulfonsäure und Kohlensäure zerfallen,

$$C_{10}H_7 . SO_2 . COOH + O = C_{10}H_7SO_2OH + CO_2 ,$$

oder es liefert nach der zweiten Gleichung Ameisensäure bei der Oxydation Kohlensäure und Wasser, während die Naphtylsulfonessigsäure in Essigsäure und Naphtylsulfonsäure gespalten wird.

$$H . COOH + O = CO_2 + H_2O$$

$$C_{10}H_2SO_2 . CH_2 . COOH + H_2O = CH_3COOH + C_{10}H_7 . SO_2OH.$$

Für den weiteren Theil der Arbeit war die Beschaffung eines Monobromsubstitutes des Naphtylsulfonacetons nöthig. Bei den diesbezüglichen Bromirungsversuchen wurden anfangs keine einheitlich schmelzenden Produkte erhalten und lehrten die Analysen, dass die Bromirung bei dem Sulfonketon leicht weiter als bis zum Monobromid geht. Im Nachstehenden mögen kurz die bei den verschiedenartig modificirten Bromirungsversuchen gewonnenen Resultate niedergelegt sein.

Mono-β-naphtylsulfonmonobromaceton, $C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 . CO . CH_2Br$.

Um eine möglichst günstige Ausbeute an einem reinen Rohprodukte, das frei von Verharzungen ist, zu erzielen, empfiehlt sich nachfolgendes, an einer grossen Reihe von Versuchen erprobtes Verfahren. Zu einer Lösung von 10 Grm. Naphtylsulfonaceton in 40 Ccm. Eisessig (bei Wasserbadtemperatur gelöst) lässt man tropfenweise eine Lösung von 6,5 Grm. Brom in 10 Ccm. Eisessig fliessen. Die Lösung giebt stark Bromwasserstoff ab und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder starkem Alkohol wird das Produkt gereinigt. Das so gereinigte Monobromid bildet ein weisses Krystallpulver vom Schmelzp. 130°—132°, ist sehr leicht löslich in Essigäther, Benzol, Eisessig, Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Aether

und in Wasser. Hält man die vorgeschriebenen Bedingungen nicht fest ein, bromirt man beispielsweise zu schnell, oder in stärkerer oder schwächerer Eisessiglösung oder wendet man ein nicht genügend gereinigtes Ausgangsmaterial an, so resultiren Produkte, deren Schmelzpunkt zwischen 127° und 136° liegt und die oft einen Mehrgehalt an Brom bis zu 1% zeigen.

Analysen des reinen Monobromides (Schmelzp. 130°—132°).

1. 0,3041 Grm. Substanz gaben 0,5285 Grm. CO_2 = 0,1441 Grm. C = 47,4% C u. 0,0988 Grm. H_2O = 0,011 Grm. H = 3,6% H.

2. 0,2556 Grm. Substanz gaben 0,1472 Grm. AgBr = 0,0626 Grm. Br = 24,5% Br.

3. 0,3835 Grm. Substanz gaben 0,2215 Grm. AgBr = 0,0943 Grm. Br = 24,6% Br.

		Berechnet für $C_{13}H_{11}SO_3Br$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C_{13}	156	47,7%	47,4%	—	—
H_{11}	11	3,4 „	3,6 „	—	—
S	32	9,8 „	—	—	—
O_3	48	14,6 „	—	—	—
Br	80	24,5 „	—	24,5	24,6%.
	327	100,0%			

Mono-β-naphtylsulfondibromaceton, $C_{10}H_7SO_2.CH_2.CO.CHBr_2$.

Diese Verbindung wird bei Einwirkung von 4 Atomen Brom auf das Sulfonketon gewonnen. Zur Darstellung wurden 5 Grm. Sulfonketon in 25 Ccm. Eisessig gelöst und mit 6,5 Grm. Brom in analoger Weise, wie es bereits bei dem Monobromid beschrieben ist, behandelt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig gewinnt man das Dibromid in radial gruppirten, feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzp. 155°—157°.

Analyse:

0,2980 Grm. Substanz gaben 0,2194 Grm. AgBr = 0,0933 Grm. Br = 39,2% Br.

Die Formel $C_{13}H_{10}SO_3Br_2$ verlangt 39,4% Br.

Bei verschiedenen Versuchen, bei denen Sulfonketon von verschiedener Reinheit angewendet wurde, wurden Bromprodukte erzielt, die Schwankungen im Bromgehalt bis zu 1% zeigten.

Da die vorhergehenden Versuche gezeigt hatten, dass wenn die Versuchbedingungen nicht strenge eingehalten werden, leicht höhere Bromirungsprodukte sich bilden, so wurde schliesslich

versucht, wie viel Brom überhaupt bei Wasserbadtemperatur unter den schon angegebenen Bedingungen das Sulfonketon aufzunehmen vermag. Zu diesem Zwecke wurde so lange in kleinen Antheilen Brom zu der Eisessiglösung des Sulfonketons hinzugefügt, bis auch beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade die Bromfärbung nicht mehr verschwand. Das so resultirende Reactionsprodukt ergab nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ein weisses Krystallmehl.

Die Analyse ergaben nachstehende Werthe:

1. 0,1965 Grm. Substanz gaben 0,2585 Grm. AgBr = 0,11 Grm. Br = 56,0% Br.

2. 0,1836 Grm. Substanz gaben 0,2426 Grm. AgBr = 0,1032 Grm. Br = 56,2% Br.

3. 0,1853 Grm. Substanz gaben 0,2420 Grm. AgBr = 0,1030 Grm. Br = 55,6% Br.

4. 0,2646 Grm. Substanz gaben 0,1041 Grm. $BaSO_4$ = 0,0143 Grm. S = 5,4% S.

Für ein Tribromid von der Formel $C_{13}H_9SO_3Br_3$ berechnen sich die Werthe Br = 49,5% und S = 6,6%, während eine Verbindung von der Formel $C_{13}H_8SO_3Br_4$ verlangt Br = 56,7% und S = 5,7%. Die analytischen Daten sprechen mehr für die letztere Verbindung, doch scheint eine kleine Beimengung von dem erstgenannten Tribromid nicht ausgeschlossen zu sein. Vieleicht kommt diesem köheren Bromirungsprodukte die Formel

$$C_{10}H_7 \cdot S_2 \cdot \begin{matrix} CHBr \\ CBr_3 \end{matrix} \!\!> CO$$

zu, doch unterblieb eine exacte Beweisführung für diese Annahme, da eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit lag.

Im Nachstehenden sind die Disulfonketone, die durch Umsetzung des Mono-β-naphtylsulfonmonobromacetons mit sulfinsauren Salzen gewonnen werden, aufgeführt. Der Kürze halber sei dieses Monbromsubstitut mit „Monobromid“ bezeichnet. Ausser diesen angeführten Umsetzungen wurde zwar auch versucht, in dem Monobromid das Brom gegen Hydroxyl, bezw. eine Cyangruppe auszutauschen. In beiden Fällen blieben die Versuche jedoch ohne Erfolg. Wasser, resp.

feuchtes Silberoxyd vermochten nicht, das Bromatom durch Hydroxyl zu ersetzen, die Behandlung mit Kalilauge aber bedingte eine Spaltung des Ketons und führte nicht zu dem gewünschten Ketonalkohol. Ebenso wenig günstig verlief die Einwirkung von Cyankalium auf das Monobromid. Bromkalium und β-naphtalinsulfinsaures Salz konnten hierbei unter den Reactionsprodukten nachgewiesen werden, während eine Isolirung des dritten Spaltungsproduktes wegen einer bei dem Processe eintretenden Verharzung unterbleiben musste.

Di-β-naphtylsulfonaceton,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CO .$$

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man Monobromid und β-naphtalinsulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken. Die stark schwarz gefärbte alkoholische Lösung, die sich nach vollendeter Umsetzung ergiebt, wurde mit Thierkohle entfärbt und liess beim Erkalten das Reactionsprodukt in Form eines gelben Krystallmehles ausfallen. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zuhülfenahme von Thierkohle erhält man schliesslich das Dinaphtylsulfonaceton in feinen, weissen Nadeln, die bei 200° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Wasser unlöslich sind, von Eisessig, bezw. Essigester jedoch gelöst werden.

Analysen:

1. 0,1816 Grm. Substanz gaben 0,4175 Grm. CO_2 = 0,1138 Grm. C = 62,7 % C u. 0,0703 Grm. H_2O = 0,00781 Grm. H = 4,3 % H.

2. 0,2764 Grm. Substanz gaben 0,6395 Grm. CO_2 = 0,1744 Grm. C = 63,1 % C u. 0,1106 Grm. H_2O = 0,0123 Grm. H = 4,4 % H.

3. 0,3173 Grm. Substanz gaben 0,3489 Grm. $BaSO_4$ = 0,0479 Grm. S = 15,1 % S.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}S_2O_5$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{23}	276	63,0 %	62,7	63,1 %	—
H_{18}	18	4,1 „	4,3	4,4 „	—
S_2	64	14,6 „	—	—	15,1 %
O_5	80	18,3 „	—	—	—.
	438	100,0 %			

Die Ausbeute an diesem Sulfonketon ist nicht besonders günstig. Vermuthlich tritt bei dem Prozesse eine theilweise Zersetzung des angewandten Bromides ein, wenigstens spricht

hierfür einerseits die stark dunkle Färbung der Reactionsflüssigkeit, andererseits das Auftreten von harzigen Beimengungen. Um an dem Di-β-naphtylsulfonaceton zu entscheiden, wie weit die in das Mono-β-naphtylsulfonaceton eingetretene zweite Sulfongruppe, ($SO_2.C_{10}H_7$) eventuell den Ketoncharakter abschwächt, liessen wir die verschiedensten Ketonreagentien auf das genannte Sulfonketon einwirken. Mit Cyanwasserstoff und Natriumbisulfit konnten additionelle Verbindungen nicht gewonnen werden. Gleichfalls misslang die Darstellung eines Condensationsproduktes mit Thiophenol. Aber auch den anderen Reagentien, wie Hydroxylamin und Phenylhydrazin, gegenüber schien die Ketongruppe in dem Sulfonketon unter gewöhnlichem Drucke ihre Activität eingebüsst zu haben. Ein Acetoxim konnte nur unter starkem Druck erzielt werden. Die Darstellung des Hydrazons sowie des mit Ammoniakgas resultirenden Condensationsproduktes musste wegen Mangel an Ausgangsmaterial unterbleiben, doch haben wir uns durch im Kleinen angestellte Versuche überzeugt, dass derartige Verbindungen sich in analoger Weise darstellen lassen, wie wir es an den weiter unten folgenden Disulfonketonen näher angeben.

Di-β-naphtylsulfonacetoxim,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_{10}H_2SO_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH\,.$$

Di-β-naphtylsulfonaceton wurde mit den berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda unter Zusatz von 50 procent. Alkohol im geschlossenen Rohre ca. 5 Sunden lang auf 140° erhitzt. Wird der eine klare, gelbe Lösung darstellende Rohrinhalt abgedunstet, so hinterbleibt ein graugelber Rückstand, der nach dem Waschen mit Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle farblose, feinkörnige Krystalle von Rhomboëderform ergab. Die nachstehende Analyse bestätigt, dass in dem neuen Körper ein Di-β-naphtylsulfonacetoxim von der Formel $C_{23}H_{19}S_2O_5N$ vorliegt.

Analyse:

0,2202 Grm. Substanz gaben 5,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 758 Mm. Druck, entsprechend 0,006618 Grm. N = 3,0 % N.

Die Formel $C_{23}H_{19}S_2O_5N$ verlangt N = 3,1 %.

Das so gewonnene Di-β-naphtylsulfonacetoxim besitzt den Schmelzpunkt 116°, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton,

$$\begin{matrix}(\beta)\ C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ (p)\ C_7H_7 . SO_2 . CH_2\end{matrix}\Big\rangle CO.$$

Bildet sich, wenn man die alkoholischen Lösungen von Monobromid und p-toluolsulfinsaurem Salz kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Produkt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man gewinnt so in ziemlich guter Ausbeute das Sulfonketon als weisses Krystallmehl, das bei 185° unter Verkohlung schmilzt. In Eisessig, Essigester, Benzol und heissem Alkohol ist das β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton löslich, sehr schwer wird es von kaltem Alkohol aufgenommen, unlöslich ist es in Aether, Ligroïn und in Wasser.

Analyse:

0,3159 Grm. Substanz gaben 0,6931 Grm. CO_2 = 0,1890 Grm. C = 59,8 % C und 0,1231 Grm. H_2O = 0,0137 Grm. H = 4,3 % H.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}S_2O_5$:		Gefunden:
C_{20}	240	59,7 %	59,8 %
H_{18}	18	4,5 „	4,3 „
S_2	64	15,9 „	—
O_5	80	19,9 „	—.
	402	100,0 %	

Das β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton reagirte weder mit Cyanwasserstoff, noch mit Natriumbisulfit, noch mit Thiophenol. Hingegen konnten ein Oxim, ein Hydrazon, sowie ein Condensationsprodukt mit Ammoniak zwar nicht bei gewöhnlichem, wohl aber bei höherem Druck erzielt werden.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetoxim,

$$\begin{matrix}C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ C_7H_7 . SO_2 . CH_2\end{matrix}\Big\rangle C{=}NOH.$$

Dieses Oxim wird gewonnen, wenn man β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton mit den berechneten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda unter Zusatz von 50 procent. Alkohol im geschlossenen Rohr etwa 7 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Der Rohrinhalt besteht nach vollendeter

Umsetzung aus einer gelblichen Lösung. Der nach dem Eindunsten erhaltene Rückstand, mit Wasser gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, lieferte das Oxim in Form von mikroskopisch kleinen Prismen.

Analysen:

1. 0,2870 Grm. Substanz gaben 0,6043 Grm. CO_2 = 0,1648 Grm. C = 57,4% C u. 0,1285 Grm. H_2O = 0,0143 Grm. H = 5,0% H.

2. 0,1864 Grm. Substanz gaben 5,9 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° u. 756 Mm. Druck, entsprechend 0,006747 Grm. N = 3,6% N.

		Berechnet für $C_{20}H_{19}S_2O_5N$:	Gefunden: 1.	2.
C_{20}	240	57,6 %	57,4 %	—
H_{19}	19	4,6 „	5,0 „	—
S_2	64	15,3 „	—	—
O_5	80	19,2 „	—	—
N	14	3,3 „	—	3,6 %.
	417	100,0 %		

Das β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetoxim besitzt den Schmelzpunkt 158°, ist leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig und Benzol, nicht löslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonacethydrazon,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ C_7H_7SO_2CH_2 \end{matrix} \Big\rangle C=N_2H . C_6H_5 .$$

Das Hydrazon bildet sich, wenn das β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton mit entsprechenden Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat unter Zusatz von 50procent. Alkohol im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf 140° erhitzt wird. Der Rohrinhalt bildet nach dieser Zeit eine röthliche Lösung, die beim Verdunsten goldgelbe Nadelbüschel ausscheidet. Durch Umkrystallisiren erst aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle und schliesslich aus Benzol resultirt das Hydrazon in Form von feinen, goldgelben Nädelchen, die bei 186° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, dagegen in Wasser unlöslich sind.

Die Analyse bestätigte, dass in dem beschriebenen Produkt das gewünschte Hydrazon vorliegt.

Analyse:

0,1811 Grm. Substanz gaben 10,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 758 Mm. Druck, entsprechend 0,001198 Grm. N = 6,6 %.
Die Formel $C_{26}H_{24} . S_2O_4N_2$ verlangt 5,7 % N.

β-Naphtyl-p-tolylsulfonacetonamin,

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2CH_2 \\ C_7H_7SO_2CH_2 \end{matrix}\right\rangle C = NH.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man β-Naphtyl-p-tolylsulfonaceton mit 50 procent. Alkohol zusammen in ein Einschlussrohr und leitet nun so lange trockenes Ammoniakgas unter wiederholtem Umschütteln ein, bis das Sulfonketon gelöst und die Lösung mit Ammoniak gesättigt ist. Nach dem Zuschmelzen wird nunmehr das Rohr ca. 5 Stunden lang auf 100° erhitzt, alsdann der Rohrinhalt abgedunstet und der schmutziggelbe Verdunstungrückstand mit heissem Benzol ausgezogen, wobei schmierige Produkte ungelöst bleiben. Wird die Benzollösung eingeengt, so erhält man das Reactionsprodukt als weisses Mehl. Durch Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol wird schliesslich das Amin als feines weisses Krystallmehl gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 126°. In Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether, Ligroïn und Wasser.

Dass in dem erhaltenen Reactionsprodukt das gewünschte Amin vorliegt, bestätigt die nachstehende Stickstoffbestimmung.

Analyse:

0,3521 Grm. Substanz gaben 9,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° u. 756 Mm. Druck, entsprechend 0,001098 Grm. N = 3,1 % N.
Die Formel $C_{21}H_{19}S_2O_4N$ verlangt 3,5 % N.

β-Naphtylphenylsulfonaceton,

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ C_6H_5SO_2 . CO_2 \end{matrix}\right\rangle CO.$$

Durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf das Monobromid in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhält man eine tief schwarz gefärbte Lösung, die nach längerer Behandlung mit Thierkohle beim Erkalten das Sulfonketon in feinen, braunen Nadeln ausfallen lässt. Durch Umkrystallisiren

aus Eisessig unter Anwendung von Thierkohle wird das Produkt gereinigt. Man gewinnt es so in weissen Nadeln, die bei 144° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Essigester sind, unlöslich dagegen in Aether, Ligroïn und Wasser.

Analyse:

0,2313 Grm. Substanz gaben 0,4960 Grm. CO_2 = 0,1353 Grm. C = 58,5 % C u. 0,0927 Grm. H_2O = 0,0103 Grm. H = 4,4 % H.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}S_2O_5$:		Gefunden:
C_{19}	228	58,7 %	58,5 %
H_{16}	16	4,1 „	4,4 „
S_2	64	16,5 „	—
O_5	80	20,7 „	—.
	388	100,0 %	

Mit Cyanwasserstoff, Natriumbisulfit und Thiophenol reagirte dieses Sulfonketon nicht. Mit Ammoniak scheint nach den vorläufigen Versuchen ein Condensationsprodukt gebildet zu werden, doch konnten diese Versuche wegen unzureichender Materialmengen nicht endgültig abgeschlossen werden.

Von Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirkt auf das Sulfonketon bei gewöhnlichem Druck nur das erstere ein, Hydroxylamin erst bei Anwendung von erhöhtem Druck.

β-Naphtylphenylsulfonacetoxim,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 . CH_2 \\ C_6H_5SO_2 . CH_2 \end{matrix} \Big\rangle C = NOH.$$

Diese Verbindung bildet sich bereits, wenn man β-Naphtylphenylsulfonaceton mit den entsprechenden Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässerig alkoholischer Lösung mehrere Stunden im Kölbchen mit Steigerohr erhitzt. Nach vollendeter Umsetzung wurde die Lösung abgedunstet und der in Wasser unlösliche Antheil des Verdunstungsrückstandes aus Eisessig umkrystallisirt.

Das so gewonnene Oxim bildet wasserhelle, kurze Nädelchen vom Schmelzp. 167°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn.

Analyse:

0,1830 Grm. Substanz gaben 6,1 Ccm. feuchten Stickstoff bei 25° u. 758 Mm. Druck, entsprechend 0,006785 Grm. N = 3,7 % N.

Die Formel $C_{19}H_{17} . S_2O_5N$ verlangt 3,5 % N.

β-Naphtylphenylsulfonacethydrazon,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ C_6H_5 . SO_2 . CH_2 \end{matrix} \Big\rangle C = N_2H . C_6H_5.$$

Entsprechende Mengen von β-Naphtylphenylsulfonaceton, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat werden mit 50 procent. Alkohol im geschlossenen Rohre ca. 5 Stunden lang auf 140° erhitzt. Der in der Kälte abgedunstete Rohrinhalt wurde nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt und lieferte so ein gelbweisses, aus kleinsten Nädelchen bestehendes Krystallpulver. Der Schmelzpunkt des Hydrazons liegt bei 175°. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroïn und Essigester, unlöslich in Wasser und Aether.

Analyse:

0,2106 Grm. Substanz gaben 10,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° u. 759 Mm. Druck, entsprechend 0,001182 Grm. N = 5,6% N.

Die Formel $C_{25}H_{22}S_2O_4N_2$ verlangt 5,8% N.

Im Anschluss an diese Disulfonketonverbindungen wurden noch zwei Acetonderivate dargestellt, die neben dem β-Naphtylsulfonrest einerseits eine Thiophenyl- (C_6H_5S), andererseits eine Thio-β-naphtylgruppe ($C_{10}H_7S$) enthielten. An diesen Produkten wurde nicht mehr die Frage nach der Ketongruppe erörtert, sondern wurden einfach nur dieselben untersucht und festgestellt, ob sie bei der Oxydation die bereits in dieser Arbeit beschriebenen entsprechenden Sulfone lieferten.

Thiophenyl-β-naphtylsulfonaceton,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ C_6H_5 . S . CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CO.$$

Diesen Thioäther erhält man, wenn man Thiophenolnatrium auf das Monobromid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade einwirken lässt. Die stark braun gefärbte Lösung wurde nach der Behandlung mit Thierkohle in der Kälte abgedunstet und der mit Wasser gewaschene Rückstand schliesslich aus Ligroïn unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so den Thioäther in gelblich-weissen Blättern vom Schmelzp. 141°. In Alkohol, Eisessig, Essigester, Ligroïn, Benzol und Aether ist die Verbindung löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Analysen:

1. 0,2396 Grm. Substanz gaben 0,5620 Grm. CO_2 = 0,1533 Grm. C = 64,0 % C u. 0,1090 Grm. H_2O = 0,0121 Grm. H = 5,1 % H.

2. 0,3517 Grm. Substanz gaben 0,4661 Grm. $BaSO_4$ = 0,0641 Grm. S = 18,2 % S.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}S_2O_3$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{19}	228	64,0 %	64,0 %	—
H_{16}	16	4,5 „	5,1 „	—
S_2	64	18,0 „	—	18,2 %
O_3	48	13,5 „	—	—.
	356	100,0 %		

Durch Oxydation mit mässig warmer Kaliumpermanganatlösung konnte dieser Thioäther in das β-Naphtylphenylsulfonaceton von der Formel $C_{10}H_7SO_2CH_2 . CO . CH_2 . SO_2 . C_6H_5$ übergeführt werden.

β-Thionaphtyl-β-naphtylsulfonaceton,

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 . SO_2 . CH_2 \\ C_{10}H_7 . S . CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CO.$$

Eine Lösung von β-Thionaphtolnatrium in absolutem Alkohol wurde mit dem Monobromid auf dem Wasserbade bis zur Schwarzfärbung erwärmt. Das hierbei ausfallende gelbe Pulver wurde nach dem Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit gesammelt, filtrirt und nach dem Waschen mit Wasser aus Ligroïn umkrystallisirt. Der so gewonnene Thioäther bildet kleinste, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 133°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist er löslich, unlöslich erweist er sich dagegen in Wasser.

Analyse:

0,2316 Grm. Substanz gaben 0,5760 Grm. CO_2 = 0,1571 Grm. C = 67,8 % C u. 0,100 Grm. H_2O = 0,111 Grm. H = 4,8 % H.

Die Formel $C_{23}H_{18}S_2O_3$ verlangt 68,0 % C u. 4,4 % H.

Die Oxydation dieses Thioäthers unter den oben angegebenen Bedingungen führte zum Di-β-naphtylsulfonaceton.

Im Anschluss an das Mono-β-naphtylsulfonaceton und seine Derivate haben wir auch das Mono-α-naphtylsulfonaceton dargestellt. Da dasselbe in Folge seiner geringen Krystallisationsfähigkeit schwieriger rein zu beschaffen war als die ent-

sprechende β-Verbindung, so haben wir uns mit der Darstellung des Sulfonketons sowie eines Derivates begnügt.

Mono-α-naphtylsulfonaceton, $CH_3 . COCH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 (\alpha)$,

Die Darstellung des Sulfonketons erfolgt analog der β-Verbindung durch Einwirkung von Chloraceton auf die wässerige alkoholische Lösung von α-naphtalinsulfinsauerm Natrium. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde der grösste Theil des Alkohols abgedunstet und das Reactionsprodukt durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Man erhält so ein dunkelbraunes Oel, das durch Aufnehmen in Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit Thierkohle und Trocknen mittelst Chlorcalcium gereinigt wird. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt nunmehr ein gelbbraunes Oel, welches nach mehrtägigem Stehen zu radialfaserigen Krystallen erstarrt. In warmem Alkohol ist das Sulfonketon löslich, scheidet sich aber beim Erkalten aus dieser Lösung wieder zunächst ölig ab. Aus einer Mischung von Essigäther und Petroläther krystallisirt das Sulfonketon beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit in stark silberglänzenden, concentrisch gruppirten, langen Nadeln, die bei 65° schmelzen.

Analyse:

0,1767 Grm. Substanz gaben 0,4050 Grm. C = 0,11454 Grm. C = 62,51 % C u. 0,0790 Grm. H_2O = 0,00877 Grm. H = 4,96 % H.

Die Formel $C_{13}H_{12}SO_3 = C_{10}H_7SO_2CH_2 . COCH_3$ verlangt 62,9 % C u. 4,3 % H.

Mono-α-naphtylsulfonacetoxim, $CH_3 . C(NOH)CH_2 . SO_2C_{10}H_7 (\alpha)$.

Das analog der β-Verbindung dargestellte Oxim bildet ein dunkelgelbes bis gelbbraunes Oel, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte.

Nachstehende Analyse bestätigt, dass in dem erhaltenen Körper ein Oxim des Sulfonketons vorliegt.

Analyse:

0,2470 Grm. Substanz gaben 11,0 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° u. 759 Mm. Druck = 0,0125686 Grm. N = 5,1 % N.

Die Formel $C_{13}H_{13}SNO_3 = CH_3C(NOH)CH_2 . SO_2C_{10}H_7$ verlangt 5,3 % N.

Das α-Naphtylsulfonaceton setzt sich auch mit Phenylhydrazin zu einem Hydrazon um, doch wurde dasselbe, da es schwierig rein zu gewinnen war, nicht weiter untersucht. Aus den hier angeführten Derivaten der α-Naphtalinreihe ist deutlich ersichtlich, dass die Verbindungen der α-Reihe viel weniger geeignet sind, gut krystallisirende Körper zu liefern als die der β-Reihe, eine Beobachtung, die der eine von uns auch schon gelegentlich der Untersuchung der ungesättigten Sulfone der Naphtalinreihe gemacht hat.

Notiz über Pentaphenylbiguanid;

von

C. Schall.

Das von W. Markwald voriges Jahr beschriebene Pentaphenyldiguanid $C_6H_5N[C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)]_2$, Schmelzp. 160°, tritt auch bei der Entschwefelung des Thiocarbanilids und daher als Verunreinigungsprodukt der Carbodiphenylimide auf. Ueber diese von mir ebenfalls (durch Zusammenschmelzen von α-Carbodiphenylimid mit symm. Triphenylguanidin) seit langem erhaltene Substanz hatte ich schon vor einiger Zeit nur der hiesigen chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht, auch vergeblich das Guanidin mit nach E. A. Werner[1]) dargestelltem Diphenylcyanamid zu vereinigen gesucht.

Diese Notiz hat den Zweck, mich noch mit ergänzenden Studien über Carbodiphenylimid-Derivate beschäftigt zu zeigen, auch wird eine künftige Publication eine kurze Abwehr der letzten, noch unbeantwortet gebliebenen Angriffe bringen.

Zürich, Universitätslaboratorium.

Bemerkung.

In der Abhandlung von W. Bretschneider (dies. Journ. Bd. 55) ist von mir S. 286 (Note) auf die Untersuchung von E. Bamberger über die gleiche Reaction: Einwirkung von schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin kurz hingewiesen. Es sei hinzugefügt, dass Herr Bamberger über seine zahlreichen Versuche der Einwirkung von schwefliger Säure auf Alphylhydroxylamine schon früher (September 1896) in der Züricher Vierteljahrschrift einen gedrängten Auszug veröffentlicht hat, von welcher Mittheilung ich an dem Tage Kenntniss erhielt, an dem ich einen Vortrag über die nahezu abgeschlossene Arbeit Bretschneider's in der chem. Section der Naturforscher-Versammlung (zu Frankfurt) gehalten habe.

Dresden, 15. Mai 1897. E. v. Meyer.

---

[1]) Ber. 26, Ref. 607.

Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf Glycerin beim Erhitzen;

von

A. C. Geitel.

Die Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin beim Erhitzen war schon öfter Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Bei Anwendung gleicher Volume beider entsteht dabei nach Berthelot[1]) Monacetin, bei Ueberschuss von Essigsäure hingegen nur ein bei 278°—280° stetig siedendes Diacetin. Das auf diesem Wege erhaltene Diacetin wird nach Hübner und Müller[2]) durch Acetylchlorid kaum angegriffen und giebt weder mit diesem noch mit Eisessig Triacetin. Hübner und Müller erscheint es bemerkenswerth, „dass auch Acetylchlorid das Diacetin nicht leicht in Triacetin überzuführen vermag, wahrscheinlich ist die Neigung des Diacetins, noch eine Acetylgruppe aufzunehmen, so weit erschöpft, dass eher Triacetin und Salzsäure in Diacetin und Acetylchlorid übergehen. Schmidt[3]) hingegen findet, dass durch einfaches Fractioniren eine gute Ausbeute an reinem Triacetin erzielt wird. Die Reinheit wird leider nur durch Elementaranalyse und durch Bestimmung der Acetylgruppen durch Kochen mit Magnesia und der dabei in Lösung gegangenen Magnesia controlirt, eine Methode, welche auf Genauigkeit keinen Anspruch erheben kann.

Schliesslich hat Seelig[4]) die Reaction ausführlicher untersucht und kommt dabei zu dem Resultat, dass Triacetin dabei überhaupt nicht gebildet wird, sondern dass dabei fast quantitativ ein unter 40 Mm. Druck bei 172°—174° siedendes Diacetin entsteht und dass sowohl rohes wie destillirtes Produkt eine reichliche Ausbeute an Triacetin giebt, wenn man dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. Seelig benutzte zur Charakterisirung nur die Elementaranalyse und den Siedepunkt.

---

[1]) Berthelot, Chim. org. synth. **2**, 97—98.
[2]) Hübner u. Müller, Z. Ch. **1870**, 343.
[3]) Schmidt, Ann. Chem. **200**, 100.
[4]) Ber. **1891**, 346.

Dass die erstere in diesem Falle trotz der ziemlichen Uebereinstimmung der Resultate nichts beweist und dass der letztere bei Schwankungen von 2° auch wenig besagt, werde ich im Folgenden zeigen. Seelig's Diacetin, sowohl roh wie destillirt, ist überhaupt kein einheitlicher Körper.

Ich will nicht versäumen, auch auf die classischen Arbeiten von Berthelot und Pean de Saint Gilles[1]) und Menschutkin[2]) zu verweisen, welche die Einwirkung der Essigsäure auf mehrwerthige Alkohole, auch auf Glycerin, in ihren quantitativen Verhältnissen verfolgten. Auf diese komme ich später ausführlicher zurück.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Einwirkung von überschüssiger Essigsäure auf Glycerin (mehr als 3 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Glycerin) wirklich kein Triacetin gebildet wird, verfuhr ich folgendermassen:

1. 200 Grm. reines, zuvor längere Zeit auf dem Wasserbade entwässertes Glycerin wurden mit 500 Grm. Eisessig von 99% 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Ein in die bei kleiner Bunsenflamme schwach siedende Flüssigkeit eingesenktes Thermometer zeigte zu Anfang und zu Ende dieser Zeit die Temperaturen 127°, resp. 118,5°. Unter Hindurchleiten eines schwachen Stromes getrockneter Luft wurden nun im Vacuum von 20 Mm. unter Benutzung eines Wasserbades 152 Grm. Essigsäure vom spec. Gew. 1,0744 abdestillirt. Jetzt wurden wieder 150 Grm. Eisessig hinzugefügt, und das Gemisch nun 16 Stunden lang am Rückflusskühler im langsamen Sieden erhalten. Das eingesenkte Thermometer zeigte, wie oben, die Temperaturen 136°, resp. 131°, welch' letztere bereits nach 10 Stunden erreicht war. Wieder wurden aus dem Wasserbad 126 Grm. Essigsäure (1,0715) abdestillirt, und es verblieb eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche noch ca. 7% freie Essigsäure enthielt, entsprechend einer Säurezahl (Milligrm. KOH pro Grm. Substanz) von 64,7. Die Verseifungszahl dieses Produktes (A) wurde = 664,4 gefunden, so dass die in dem-

---

[1]) Berthelot u. Pean de Saint Gilles, Ann. Chim. Phys. 65, 385; 66, 5; 68, 225.

[2]) Menschutkin, Ber. 1880, 1814.

selben vorhandenen Acetine (93 %) die Aetherzahl[1]) 645 ergaben.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurde eine genau abgewogene Menge in Wasser gelöst und unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator mit halbnormaler Natronlauge neutralisirt. Die Verseifungszahl wurde gefunden durch 15 Minuten langes Kochen einer abgewogenen Menge mit ca. 25 Ccm. 10procent. Natronlauge und Zurücktitriren des Ueberschusses mit Säure von bekanntem Gehalt. Der Werth der Natronlauge wurde in einem blinden Versuche festgestellt.

Die Aetherzahlen von Mono-, Di- und Triacetin berechnen sich zu 417,9, 636,4 und 770,6, somit muss dass Produkt A neben Mono- und Diacetin auch Triacetin enthalten. Es gelang nun auch leicht, dasselbe in vollkommener Reinheit zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde das Reactionsprodukt mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser aufgenommen und wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltenen Fractionen zeigten Aetherzahlen zwischen 730 und 674. Aus 20 Grm. erhielt ich 7,38 Grm. eines Produktes mit der Aetherzahl 725; und es berechnet sich hieraus für die übrigbleibenden 12,62 Grm. eine Aetherzahl von ca. 563, welch' letztere auf das Vorhandensein niederer Acetine oder von Glycerin hinweist.

Durch Vereinigung aller Fractionen, deren Aetherzahlen höher als 660 lagen, und Aufnehmen derselben mit Benzol erhält man eine sich vor allem bei Anwendung wasserhaltigen Benzols stark trübende Lösung. Diese wurde nun wiederholt mit Wasser gewaschen und lieferte nach Abdampfen des Lösungsmittels reines Triacetin. Falls das Reactionsprodukt viel freie Essigsäure enthält, empfiehlt es sich, schliesslich die Benzollösung zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäure mit schwacher Sodalösung zu waschen. Die ersten Waschwässer wurden vereinigt und dienten zusammen mit ähnlichen Produkten aus folgenden Operationen zur Isolirung von Diacetin.

2. 200 Grm. Glycerin und 500 Grm. Essigsäure (99 %) wurden wie oben behandelt, die Operation aber schon nach

---

[1]) Säurezahl + Aetherzahl = Verseifungszahl. F. R. Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten.

achtstündigem Erhitzen abgebrochen, und nun wieder Essigsäure und Wasser im Vacuum abdestillirt. Dies Reactionsprodukt (B) enthielt 8,05% freie Essigsäure, der Rest hatte eine Aetherzahl von nur 448. Es war also unter diesen Umständen sicherlich nur wenig Triacetin gebildet. In gleicher Weise, wie soeben beschrieben, erhielt ich auch hier vollkommen reines Triacetin, neben einer viel grösseren Menge von im Waschwasser gelösten Diacetins.

Die Aetherzahlen der Triacetine aus den Produkten A und B wurden gefunden zu 770,8 und 771,2.

Triacetin.

Reines Triacetin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. In Wasser hingegen löst es sich nur wenig; 100 Ccm. einer bei 15° gesättigten Lösung enthielten 7,17 Grm. In Petroleumäther, einem sehr guten Lösungsmittel für Triglyceride höherer Fettsäuren, ist es fast unlöslich.

Das spec. Gew. desselben war 1,1606 und 1,1605 (15°/15°). Es siedete unter einem Druck von 40 Mm. bei 172°—172,5°. Anschütz-Thermometer i. D.). Das destillirte Produkt hatte das spec. Gew. 1,1603 und eine Aetherzahl von 769,9. Es destillirte also ohne Zersetzung.

Nach den Angaben von J. Traube[1]) berechnet sich das molokulare Lösungsvolumen:

$$v_m = 3\times 9{,}9+5\times 3{,}1+3\ (2\times 9{,}9+3\times 3{,}1+2\times 5{,}5)+13{,}5 = 179{,}0 \text{ Ccm.}$$

und das Molekularvolumen:

$$V_m = 179 + 12{,}4 = 191{,}4 \text{ Ccm.}$$

Das spec. Gew. einer Lösung von 1,6310 Grm. in 40,638 Grm. Wasser betrug 1,00782 (15°/15°) und es ergiebt sich hieraus:

$$v_m = \frac{218 + 5426{,}8}{1{,}00782} - 5426{,}8 = 174{,}1.$$

Hierbei wurde von einer Umrechnung der spec. Gew. von 15° auf 4° abgesehen.

Das spec. Gew. einer Lösung von 1,2405 Grm. in 45,8105 Grm. Wasser betrug 1,00475 und daraus ergiebt sich $v_m = 180{,}3$.

---

[1]) Ber. 28 u. 29.

Die Uebereinstimmung ist in dissem Falle eine gute, während in der ersten verhältnissmässig concentrirten Lösung noch complexe Moleküle vorkommen. Eine Association liess sich in dem Triacetin selbst constatiren, denn das aus dem mittleren spec. Gew. berechnete Mol.-Vol. V_m ist $= \frac{218}{1{,}1605} = 187{,}8$ statt 191,4 Ccm. Ob man bei dem in Modificationen mit verschiedenem Schmelzpunkt vorkommenden reinen Tristearin und Tripalmitin auch mit Associationen zu thun hat, lässt sich nach Traube's Methode sicherlich leicht entscheiden.

Die mehrfach erwähnten diacetinhaltigen Waschwässer wurden vereinigt, concentrirt und nun ihrerseits wieder mit heissem Benzol mehrere Male ausgeschüttelt, um etwa gelöstes Triacetin zu entfernen. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung wurde nun eine gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, deren Aetherzahl 627 betrug. Es war also noch kein reines Diacetin, wohl aber liess sich dasselbe durch fractionirte Destillation daraus abscheiden. Es geschah dieses unter 40 Mm. Druck unter Anwendung eines Bades einer leicht schmelzbaren Legirung und unter Hindurchleiten eines schwachen Stromes von Kohlensäure. Es resultirte eine kleine Menge eines Vorlaufs mit der Aetherzahl 620, während die zwischen 175° bis 176° übergehende Hauptfraction die Aetherzahl 634,5 zeigte. Es war somit

Diacetin.

Dasselbe bildet eine farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, noch schwerer in Benzol. Sein spec. Gew. war 1,1788 und 1,1769 (15°/15°). Es siedet unter 40 Mm. Druck unzersetzt bei 175° bis 176° (Therm. i. D.).

Unter Benutzung der Werthe von Traube wieder berechnet sich das molekulare Lösungsvolumen $v_m = 142{,}4$ Ccm., das Molekularvolumen $V_m = 154{,}8$ Ccm. Eine Auflösung von 1,4100 Grm. in 49,3140 Grm. Wasser zeigte das spec. Gew. 1,0055 und daraus berechnet sich $v_m = 141{,}7$ Ccm. Man hat es also mit reinem Diacetin zu thun, dessen spec. Gew. in Verband mit dem Mol.-Gew. 176 das Mol.-Vol. $V_m = 149{,}5$ ergiebt. Auch hier kann man Association constatiren.

Setzt die Bildung von Triacetin und Diacetin, die in dem

Produkt der Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin im Vorhergehenden nachgewiesen wurden, aus später zu erörternden Gründen das Entstehen von Monoacetin voraus (die Reaction ist bimolekular), so erschien es mir doch nicht überflüssig, den directen Beweis für das gleichzeitige Entstehen aller drei Acetine zu erbringen.

Falls Monoacetin gebildet war, musste sich dasselbe in den wiederholt mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeiten vorfinden, welche an Aether Tri- und Diacetin abgegeben hatten. Diese Flüssigkeiten, von den Produkten A und B herrührend, wurden nun, da Ausschütteln sehr langsam ging, in einem Extractionsapparate für Flüssigkeiten bei 34°—35° je 8 Stunden lang mit Aether weiter extrahirt. Die ersten Fractionen mit den Aetherzahlen 660—538 wurden abgesondert zu späterer Verwendung; die folgenden mit 438 und 427, welche in der Hauptsache aus Monoacetin bestehen mussten, wurden vereinigt, mit dem gleichen Volumen Wasser aufgenommen und dann mit heissem Benzol extrahirt. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung resultirte eine wasserhelle Flüssigkeit mit der Aetherzahl 400. Es zeigte sich aber bald, dass die Flüssigkeit, welche während der Nacht nur mit einem Uhrglase bedeckt gestanden hatte, sehr hygroskopisch war, und dass dieselbe nach Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen über Schwefelsäure die Aetherzahl 412 hatte. Versuche, dieses Produkt durch nochmaliges Aufnehmen mit Wasser und Extrahiren mit Aether weiter zu reinigen, hatten wenig Erfolg. Die Aetherzahl des so erhaltenen Produktes war 413,4 und weist darauf hin, dass man es hier zu thun hat mit einem leider noch nicht ganz reinen

Monoacetin.

Dasselbe ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Aether und beinahe unlöslich in Benzol. Sind diese letzteren wasserhaltig, so trübt sich die Lösung. Monoacetin ist sehr hygroskopisch. Sein spec. Gew. ist 1,2212 (15°/15°).

Das molekulare Lös.-Vol. v_m berechnet sich zu 105,8 Ccm., das Mol.-Vol. V_m zu 118,0 Ccm. Aus dem spec. Gew. folgt $V_m = 109{,}7$, welche Zahl auf Association hindeutet. Eine Auflösung von 1,1220 Grm. in 38,1260 Grm. Wasser, deren

spec. Gew. 1,0061, ergiebt $v_m = 106{,}3$. Diese Zahl weist darauf hin, dass in dem Monoacetin geringe Mengen einer Verbindung von höherem Mol.-Gew. vorkommt, welche, da die Aetherzahl niedriger als gefordert ist, eine niedrigere Aetherzahl haben muss.

Bei fortgesetztem Extrahiren der ersten wässrigen Lösung mit Aether erhielt ich auch wirklich Fractionen mit niederer Aetherzahl und schliesslich einige Gramm mit der Aetherzahl 262, welche sich bei nochmaligem Aufnehmen mit wenig Wasser und Extrahiren mit Aether nicht mehr änderte. Man hat es hier zu thun mit einem

Monoacetyldiglycerin.

Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

Sein spec. Gew. ist 1,2323 bei 15°. Der Formel

$$C_3H_5(OH)_2 . O . C_3H_5(C_2H_3O_2)OH$$

entspricht bei einem Mol.-Gew. von 208 die Aetherzahl 269, das molekulare Lös.-Vol. $v_m = 160$ und das Mol.-Vol. $V_m = 172{,}4$ Ccm. Eine Lösung von 1,4470 Grm. in 36,727 Grm. Wasser, deren spec. Gew. 1,0083 war, ergiebt in guter Uebereinstimmung mit dem verlangten $v_m = 162{,}7$.

Eine grössere Menge desselben wurde neben viel Monoacetin aus dem Einwirkungsprodukt von 400 Grm. 95procent. Glycerin auf 500 Grm. 90procent. Essigsäure, während 8 Stunden zum Sieden erhitzt, in oben mitgetheilter Weise isolirt. Es entsteht nur dann in merkbaren Mengen, wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass Glycerin und das zuerst gebildete Monoacetin längere Zeit auf einander einwirken können; in den Reactionen hingegen, bei welchen durch viel und concentrirte Essigsäure der Gleichgewichtszustand schneller und weiter fortschreitet, wird sich nur wenig davon bilden können.

Seine Entstehung lässt sich wie folgt vorstellen:

$$C_3H_5(OH)_3 + C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) = C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2) . O . C_3H_5(OH)_2 + H_2O.$$

Da nun weder beim Erhitzen von Triacetin mit Diacetin, noch beim Erhitzen des letzteren allein irgend welche Condensationen beobachtet werden konnten, da solche aber wohl einzutreten scheinen, wenn auf eine Acetylverbindung eine andere

einwirkt, welche zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung enthält, z. B. Triacetin und Glycerin, so scheint es mir nicht erlaubt, hierbei an eine einfache Wasserabspaltung zu denken, welche Annahme noch dadurch bestärkt wird, dass Monoacetin beim Destilliren in Diacetyldiglycid übergeht. Es scheint demnach dabei noch eine Wanderung einer Acetylgruppe stattzufinden.

Es sind dieses Condensationen ähnlich denen, welche Lourenço[1]) beobachtete beim Erhitzen von Glycolchlorhydrin und Glycol auf 160°, wobei die entsprechenden Salzsäureester der Polyglycole gebildet werden, und ähnlich den von demselben Verfasser[2]) mitgetheilten über die Bildung von Diglyceriden, resp. deren Estern durch Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin.

Falls solche Condensationen, z. B. von Triacetin mit mehrwerthigen Alkoholen, regelmässig eintreten und die dabei entstehenden Produkte bequem isolirbar wären, liesse sich eine Methode zum Nachweis zweier in Orthostellung stehender Hydroxylgruppen darauf begründen. Diesbezügliche Untersuchungen würden mich vorläufig zu weit vom eingeschlagenen Wege abführen und müssen daher späterer Zeit vorbehalten bleiben.

Oben erwähnte Condensationen gehen stets mit einer Wasserabspaltung gepaart, welche von grossem Einfluss auf den erreichten Gleichgewichtszustand sein wird; da dieselben bereits bei 125° unter günstigen Bedingungen eintreten und in den von Menschutkin[3]) mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen über die Grenzen essigsaurer Systeme bei Temperaturen von 154°—155° gearbeitet wurde, so dürften die auf diesem Wege erhaltenen Resultate nicht mehr als einwandfrei anzusehen sein; es werden nämlich die Grenzen im Allgemeinen zu niedrig und die daraus berechneten Gleichgewichtsconstanten zu hoch gefunden werden.

Bei der Wichtigkeit dieser Thatsachen schien es mir nicht überflüssig, den directen Beweis für das Vorhandensein

---

[1]) Lourenço, Ann. Chim. [3] 67, 275.
[2]) Lourenço, das. S. 299.
[3]) Menschutkin, Ber. 1880, 1814.

von Diglyceriden in den Reactionsprodukten zu erbringen. Zu diesem Zwecke wurden ungefähr 100 Grm. eines solchen durch Kochen mit conc. Natronlauge unter Hinzufügen von wenig Alkohol vollständig verseift, der Ueberschuss derselben mit Schwefelsäure neutralisirt uud nun das Ganze, so weit möglich, eingedampft. Durch Aufnehmen mit Alkohol und wenig Aether wurden die Salze möglichst entfernt; dann wurde wieder etwas Aether hinzugefügt, nochmals filtrirt, eingedampft und im Vacuum bei 18 Mm. Druck vorsichtig destillirt. Die Destillation wird durch noch vorhandenes wasserhaltiges Acetat sehr erschwert, doch gelang es mir, nachdem alles Glycerin überdestillirt war, einige Gramm einer bei 236°—237° siedenden, dicken, wasserlöslichen Flüssigkeit zu isoliren, welche in ihren Eigenschaften mit dem von Lourenço[1]) beschriebenen Diglycerin übereinstimmte. Derselbe giebt den Siedepunkt des Diglycerins bei 10 Mm. Druck zu 220°—230° an.

Konnten Diacetin und Triacetin ohne Zersetzung destillirt werden, beim Monoacetin war solches nur möglich unter Anwendung einer Babo'schen Quecksilberluftpumpe bei 2—3 Mm. Druck und zwar erfolgte dann die Destillation bei 130°—132°. Bei 40 Mm. Druck und unter Anwendung eines Metallbades fing die Destillation erst bei 179°—180° an, um langsam zu steigen. Hatte das angewendete, nicht vollkommen reine Monoacetin die Aetherzahl 407, dieselbe wurde nach der Destillation zu 438 gefunden.

Durch eine mit grösster Vorsicht ausgeführte fractionirte Destillation liess sich ein zwischen 182°—183° übergehendes Produkt mit der Aetherzahl 477 und dem spec. Gew. 1,2025 (15°/15°) isoliren. Diese Zahlen weisen auf

Diacetyldiglycid.

Dasselbe verlangt die Aetherzahl 482,7 und sein spec. Gew. fand Breslauer[2]) zu 1,204 bei 20°.

Dass durch Destillation des Einwirkungsproduktes gleicher Volume Essigsäure und Glycerin direct reines Monoacetin zu erhalten ist, wie Berthelot[3]) angiebt, ist nach Obigem kaum

[1]) Lourenço, Ann. Chim. [3] **67**, 300.
[2]) Breslauer, dies. Journ. [2] **20**, 190.
[3]) Berthelot, Chim. org. synth. **2**, 97—98.

möglich. Es wird aber sehr wahrscheinlich, dass Berthelot dieses Glycidacetat für Monoacetin angesehen hat; Berthelot fand das spec. Gew. = 1,20. Die Bildung desselben kann man sich als eine doppelte Condensation zwischen zwei Molekülen Monoacetin vorstellen.

$$C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) + C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) = C_3H_5(C_2H_3O_2)_2 \,.\, O \,.\, C_3H_5(OH)_2 + H_2O,$$

$$C_3H_5(C_2H_3O_2)_2C_3H_5(OH)_2 = C_3H_5(C_2H_3O_2)C_3H_5(C_2H_3O_2) + H_2O.$$

Das intermediäre Diacetyldiglycerin zu isoliren, gelang mir zunächst nicht; es scheint, dass dasselbe neben innerer Condensation auch geneigt ist, sich mit einem weiteren Molekül Monoacetin zu condensiren. Hierbei würden dann Triacetyltri-, Tetracetyltetra-Glycerin u. s. w., im Allgemeinen Produkte mit sehr hohem Mol.-Gew. entstehen. Auf solche deuten nun Mol.-Gew.-Bestimmungen, nach Traube's Methode ausgeführt. Von einer Isolirung dieser Verbindungen musste ich absehen.

Die nach 14tägiger Extraction der ursprünglichen Reactionsprodukte mit Aether verbleibende wässrige Flüssigkeit enthielt nach dem Eindampfen nur Spuren von Acetylderivaten, ihre Aetherzahl war 5, und erwies sich im Uebrigen als unangegriffenes Glycerin.

Durch die vorstehenden Thatsachen wäre somit erwiesen, dass durch Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin unter ziemlich wechselnden Verhältnissen immer Mono-, Di- und Triacetin in verschiedenen Mengen neben einander entstehen; dass auch immer Glycerin als solches noch in den Reactions-Produkten vorkommt; dass es kaum gelingen dürfte, durch einfache fractionirte Destillation eines der Acetine daraus zu isoliren und dass einzelne der entstehenden Acetine unter einander und mit dem Glycerin Veranlassung zur Entstehung von Condensationsprodukten geben.

Seelig's Verfahren zur Darstellung von Diacetin erforderte nun noch einige Aufklärung und wurde dasselbe deswegen mit der grösstmöglichsten Sorgfalt wiederholt. Das dabei resultirende Rohprodukt zeigte sich ziemlich reich an Triacetin,

[1]) Seelig, Ber. 1891, 3466.

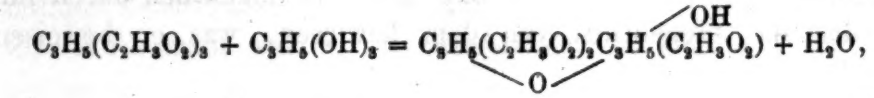
wie zu erwarten war. Wird dieses Produkt nun nach Seelig's Angaben bei 40 Mm. Druck destillirt, so geht bei 174°—176° (Anschützthermometer im D.) fast die ganze Menge des Productes über, und aus der so erhaltenen Flüssigkeit lässt sich nun leicht wieder Triacetin in guter Ausbeute isoliren. Dass Seelig's Diacetin triacetinhaltig, beweist schon die Thatsache, dass sich dasselbe unter wieder verschwindender Trübung in Wasser löst. Desgleichen wird deutlich, dass das Rohproduct beim Acetyliren eine sehr reichliche Ausbeute an Triacetin giebt. Der von Seelig für die Einheitlichkeit seines Diacetins gelieferte Beweis, nämlich durch Herstellung der Chlorderivate die Anwesenheit reinen Diacetins zu zeigen, leistet das, was er soll, nur sehr gezwungen, und passt viel einfacher als Beweis des Gegentheiles. Entstehen nämlich bei der Einwirkung von Essigsäure auf Glycerin Mono-, Di- und Triacetin und bleibt ein Theil des Glycerins unangegriffen, so werden sich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf letzteres Monochlorhydrin, Dichlorhydrin und Trichlorpropan bilden, während aus den Acetinen Mono- und Dichloracetin neben Monochlordiacetin entstehen werden. Fast alle diese hat Seelig nachweisen können und damit ist eigentlich durch ihn selbst das Gegentheil von dem bewiesen, was er beweisen wollte.

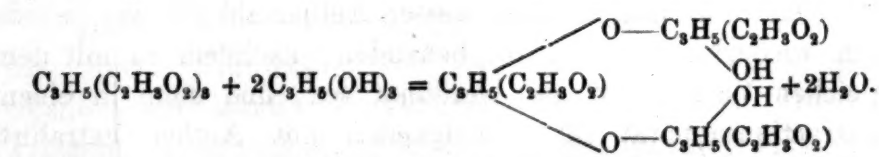
Das destillirte Product, dessen Aetherzahl 570 war, wurde nun wiederholt mit Benzol behandelt, nachdem es mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, und dann in einem Extractionsapparat für Flüssigkeiten mit Aether extrahirt. Die dabei erhaltenen Fractionen zeigten die Aetherzahlen 582 — 577 — 573. Durch nochmalige Behandlung mit Wasser und Aether erhielt ich daraus Producte von 600 und 574 und im Wasser nach Abdampfen 483.

Die mittlere Fraction hatte das spec. Gew. 1,179. Eine Lösung von 2,1165 Grm. in 31,0150 Grm. Wasser mit dem spec. Gew. 1,0103 würde unter Zugrundelegung eines molekularen Gewichts von 292 (das des Triacetyldiglycerins, entsprechend einer Aetherzahl von 575 und einem molekularen Lös.-Vol. $v_m = 232{,}2$) $v_m = 245{,}4$ ergeben. Das Product entsprach also nur sehr entfernt den Erwartungen.

Da die Entstehung eines Triacetyldiglycerins wohl zu er-

warten war, so versuchte ich dasselbe direct aus Glycerin und Triacetin darzustellen. Es wurden zu diesem Zwecke äquimolekulare Mengen beider sich nicht mischenden Flüssigkeiten unter Hindurchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes auf 140°—150° erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde war die Flüssigkeit homogen geworden, beim Abkühlen trat aber sofort starke Trübung ein. Das Erhitzen wurde nun einige Stunden fortgesetzt, unter langsamer Temperatursteigerung bis 170°—180°. Dann wurde die Flüssigkeit bei 40 Mm. Druck vorsichtig fractionirt destillirt. Es resultirten so zwei Fractionen zwischen 194°—195° und 200°—201°, deren Aetherzahlen 590 und 492 waren. Die erstere war wesentlich Triglycerin mit Glycerin, die zweite gab an Aether Produkte ab, deren Aetherzahlen 560—557 waren. Molekulargewichtsbestimmungen, mit denselben ausgeführt, wiesen darauf hin, dass man hier mit Verbindungen zu thun hat, deren Molekulargewichte höher als die des Triacetyldiglycerins waren. Da nun aber die Aetherzahlen derselben niedriger sind, so weist dies darauf hin, dass man hier mit Gemischen von Triacetyldiglycerin mit Triacetyltriglycerin zu thun hat. Die Entstehung beider lässt sich in folgender Weise vorstellen:





Die auf S. 422 erwähnten Fractionen mit Aetherzahlen zwischen 660 bis 538 wurden vereinigt, nochmals mit Wasser und Benzol behandelt, die wässrige Lösung eingedampft, längere Zeit auf 150° erhitzt und nun bei 40 Mm. Druck destillirt. Mit Verwerfung eines geringen Vorlaufes resultirte eine farblose Flüssigkeit, welche bei 178°—179° destillirte, das spec. Gew. 1,1912 und die Aetherzahl 572 hatte. Es war somit fast reines

Triacetyldiglycerin.

Eine Lösung von 1,5160 Grm. in 45,9731 Grm. Wasser, deren spec. Gew. = 1,0066, ergab in guter Ueberein-

stimmung mit dem geforderten das molekulare Lös.-Vol. $v_m = 232{,}0$ Grm. Seine Entstehung erklärt sich wie folgt:

$$C_3H_5(C_2H_3O_2)_2OH + C_3H_5(C_2H_3O_2)(OH)_2 =$$

$$C_3H_5(C_2H_3O_2)_2C_3H_5(C_2H_3O_2).OH + H_2O.$$
$$\diagdown\!O\!\diagup$$

Durch vorstehende Thatsachen ist die Möglichkeit der erwähnten Condensationen direct erwiesen, und dürfte die Menge der Produkte nur von der Zeitdauer der Erhitzung und der Temperatur abhängen. Dass dieselben sehr störend auf die Bestimmung der Gleichgewichtszustände wirken, wurde schon erwähnt; dass es je gelingen wird, dieselben auszuschliessen, scheint mir sehr unwahrscheinlich.

Zum Schluss möchte ich noch darauf verweisen, dass es beim Acetyliren von vollkommen reinem Glycerin (spec. Gew. 1,2654) nach der von Benedict und Cantor[1]) angegebenen Methode mir nicht gelingen wollte, 100% Glycerin zu finden. Ob man auch hier an eine durch die hohe Reactionstemperatur begünstigte Einwirkung von Glycerin auf schon gebildetes Triacetin zu denken hat, lasse ich vorläufig dahingestellt. Die erhaltenen Zahlen lagen zwischen 97% und 98,1 %

Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren, resp. Wasser;

von

A. C. Geitel.

Wurden im Vorhergehenden zunächst nur die qualitativen Verhältnisse der Einwirkung der Essigsäure auf Glycerin beim Erhitzen berücksichtigt, so soll im Folgenden der Versuch gemacht werden, über die quantitativen Näheres in Erfahrung zu bringen. Bei der Aussichtslosigkeit, die einzelnen Acetine quantitativ zu trennen, blieb nichts anderes übrig, als durch

---

[1]) Benedict u. Cantor, Zeitschr. angew. Chem. 1888, 460.

Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung eine Aufklärung der Verhältnisse zu erreichen. Die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung ergiebt neben einigen Fingerzeigen für die synthetische Darstellung der Ester mehrwerthiger Alkohole wichtige Anhaltspunkte für die Untersuchung der Fette im Allgemeinen und für die Zersetzung derselben durch Wasser, Basen und Säuren, welche Processe für die Fett- und Seifenindustrie von grösster Bedeutung sind.

Um die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung zu ermöglichen, war es an erster Stelle nöthig, die Zahl der Molekülgattungen, welche sich an der Reaction betheiligen, zu bestimmen. Liess das im ersten Theile erwiesene gleichzeitige Auftreten aller drei Acetine schon deutlich eine stufenweise Acetylirung, durch folgende Gleichungen vorgestellt:

$$E(OH)_3 + \overline{Ac}H = E(\overline{Ac})(OH)_2 + H_2O\ ^1),$$
$$E(\overline{Ac})(OH)_2 + \overline{Ac}H = E(\overline{Ac})_2OH + H_2O,$$
$$E(\overline{Ac})_2OH + \overline{Ac}H = E(\overline{Ac})_3 + H_2O,$$

d. h. also eine bimolekulare Reaction vermuthen, so war es doch nicht überflüssig, einen mehr directen Beweis für diese Thatsache zu erbringen. An Stelle der unvollständig verlaufenden Reaction studirte ich zunächst die umgekehrte, nämlich die Zersetzung von Triacetin durch Wasser bezw. durch $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure. Zu diesem Zwecke bereitete ich eine $^1/_{10}$-Normal-Triacetinlösung aus vollkommen reinem Triacetin und brachte dann für die auszuführenden zwei Versuchsreihen 200 Ccm. $^1/_{10}$-Normal-HCl zusammen mit 200 Ccm. Triacetinlösung bezw. mit 100 Ccm. Lösung und 100 Ccm. Wasser. Alle Flüssigkeiten waren durch Einstellen in einen grossen Ostwald'schen Thermostaten genau auf 40° vorerwärmt. Da sich in demselben bei Vorversuchen noch Temperaturschwankungen an verschiedenen Stellen zeigten, so wurde zur Vermeidung dieser eine Turbine nach de Wit angebracht und damit etwaige Fehler durch Temperaturverschiedenheiten vermieden. Das Mischgefäss war ein Erlenmeyer'scher Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen. Durch Einblasen von Luft, welche zuvor einen Liebig'schen Kugelapparat passiren

---

[1]) E bezeichne den Rest C_3H_5, $\overline{Ac}$ den Säurerest, z. B. $(C_2H_3O_2)$.

musste, gleichfalls im Thermostaten hängend, und mit der Versuchsflüssigkeit gefüllt, wurden zu bestimmten Zeiten 50 Ccm., unter Verwerfung des zuerst Uebergehenden, in im Thermostaten stehende Kölbchen gedrückt und diese Menge dann mit $^1/_{10}$-Barytwasser titrirt. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen I und II zusammengestellt.

Tabelle I.

Lösung = 0,2 Normal. Temperatur 40°.
a = 95,23 Ccm. $Ba(OH)_2$. 0,1 Normal HCl.

t in 5 Minut.	Verbrauchte Ccm. Baryt	x	$k = \frac{1}{t} . \log \frac{a}{a-x}$
0	47,80	0	—
12	54,66	6,86	0,0027016
24	60,95	13,15	0,0026890
36	66,74	18,94	0,0026752
60	76,93	29,13	0,0026428
84	86,46	38,66	0,0024500
120	97,78	49,98	0,0023335

Tabelle II.

Lösung = 0,1 Normal Temperatur 40°.
a = 47,61 Ccm. $Ba(OH)_2$. 0,1 Normal HCl.

t in 5 Minut.	Verbrauchte Ccm. Baryt	x	$k = \frac{1}{t} . \log \frac{a}{a-x}$
0	47,80	0	—
12	51,25	3,45	0,0027306
30	55,82	9,02	0,0026700
50	60,30	12,50	0,0026453
75	65,13	17,33	0,0026180
108	70,78	22,58	—
118	72,30	24,50	0,0025490

Nach der von A. A. Noyes[1]) mitgetheilten Methode liess sich nun die Anzahl n der an der Reaction betheiligten Moleküle in folgender Weise ermitteln. Auf Millimeterpapier wurde zu den Zeiten t als Abscissen die zugehörigen Werthe von $a - x$ als Ordinaten aufgetragen, aus den so dargestellten Curven wurden die Zeiten t_1 und t_2 entnommen, in welchen

[1]) Vergl. Cohen, Studien zur chem. Dynamik S. 106.

die Anfangsconcentrationen ${}_1C_a$ und ${}_2C_a$ auf gleiche Bruchtheile m gesunken waren und dann durch Substitution der erhaltenen Werthe n berechnet aus

$$n = 1 + \frac{\log\,(t_1 : t_2)}{\log\,({}_2C_a : {}_1C_a)},$$

zu den Werthen von $m = {}^3/_4$, ${}^2/_3$ und ${}^1/_2$ wurden so die Zeiten 47/47,5, 68/66 und 113/116 gefunden; da diese Quotienten annähernd gleich eins, ihr Logarithmus gleich Null ist, so ergiebt sich in allen drei Fällen $n = 1 + 0 = 1$, d. h. die Reaction verläuft monomolekular oder richtiger, erscheint nur so; da die Concentration der einen Molekülgattung, des Wassers nämlich, constant ist, so ist die Reaction thatsächlich bimolekular.

Eine ähnliche Untersuchung wurde auch durch R. Löwenherz[1]) mitgetheilt. Um nun die Resultate beider vergleichbar zu machen, berechnete ich in gleicher Weise wie Löwenherz die Geschwindigkeitsconstanten, welche in der letzten Spalte unter $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ aufgeführt sind. Löwenherz theilt als Mittelwerthe 0,00264 und 0,00265 mit. Ob man hier aber überhanpt von einer Geschwindigkeitsconstante des Triacetins sprechen und diese aus dem Mittelwerthe der gefundenen entnehmen kann, behalte ich mir vor, später zu erörtern.

Des Weiteren untersuchte ich die Zersetzung der Triglyceride durch alkoholische Kalilauge. Es bot sich hierzu eine gute Gelegenheit in der durch Henriques[2]) in die Fettanalyse eingeführten Methode der kalten Verseifung. Dieselbe bewährt sich im Allgemeinen recht gut und ist bequem messend zu verfolgen. Das hierzu verwendete Triglycerid war gereinigtes, vollkommen säurefreies Baumwollensamenöl, dessen Aetherzahl = 196,3. Die allgemeine Versuchsanordnung war die schon beschriebene. An Stelle des Thermostaten diente die Wasserleitung.

Die petroleumätherische Fettlösung wurde mit einer äquimolekularen Lösung von Kaliumhydroxyd in 95 procent. Alkohol

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 339.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. **1895**, 721; **1896**, 221, 423.

gemischt, die dabei eintretende Abkühlung durch Einstellen in warmes Wasser möglichst schnell ausgeglichen. Des Weiteren wurde die abgemessene Lösung, um die Reaction zum Stillstand zu bringen, sofort in titrirte Salzsäure gebracht und der Ueberschuss derselben durch Kalilauge zurücktitrirt.

In den folgenden Tabellen III, IV und V sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle III.

Lösung = 0,2 Normal. Temperatur 17,8°.
a = 47,68 Ccm. KOH (0,209 Normal).
25 Ccm. HCl = 47,26 Ccm. KOH.

t in 30 Min.	Zurücktitrirt	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x) \cdot a}$
1	9,12	9,54	0,00524
2	14,42	14,84	0,00475
3	18,20	18,62	0,00448
5	23,49	23,91	0,00432
7	27,26	27,68	0,00414
9	29,16	29,58	0,00388
48	42,13	42,55	0,00369

Tabelle IV.

Lösung = 0,1 Normal. Temperatur 17,6°.
a = 23,84 Ccm. KOH (0,209 Normal).
15 Ccm. HCl = 27,88 Ccm. KOH.

t in 30 Min.	Zurücktitrirt	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x) \cdot a}$
3	10,20	6,16	0,00488
5	12,43	8,39	0,00455
8	14,86	10,82	0,00436
9	15,52	11,48	0,00432
11	17,59	13,55	0,00500 (?)
46	23,60	19,56	0,00416

Tabelle V.

Lösung 0,05 Normal. Temperatur 17,6°.
a = 11,92 Ccm. KOH (0,209 Normal).
10 Ccm. HCl = 18,90 Ccm. KOH.

t in 30 Min.	Zurücktitrirt	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x).a}$
2	8,74	1,76	0,00726
4	9,66	2,68	0,00600
6	10,35	3,37	0,00550
8	10,92	3,94	0,00518
10	11,35	4,41	—
14	12,24	5,26	0,00474
16	12,67	5,69	—
18	12,95	5,97	0,00434
52	15,80	8,82	—

In gleicher Weise wie oben wurden auch hier die Zeiten t_1 und t_2, welche zu gleichen Bruchtheilen m der Anfangsconcentrationen durch graphische Interpolation bestimmt und mit Hilfe dieser die folgenden Werthe gefunden:

	$m = {}^3/_4$	$m = {}^2/_3$	$m = {}^1/_2$
Tab. I u. II	1,988	2,000	2,024
„ I u. III	2,096	2,109	2,087
„ II u. III	2,118	2,056	2,029

Es ergiebt sich hier sehr deutlich, dass die untersuchte Reaction, wie erwartet, bimolekular ist.

Man kann nunmehr zur Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die untersuchten, vollständig verlaufenden Reactionen schreiten. Für die Einwirkung einer einwerthigen Base oder auch des Wassers auf den Ester einer einwerthigen Säure, für welche die Gleichung besteht

$$E.\overline{Ac} + R.OH = E.OH + R.\overline{Ac},$$

ergiebt das Gesetz, wie leicht ersichtlich, folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k.(e-x)(b-x),$$

wenn man unter e die Concentration des Esters, unter b die der Base (des Wassers), unter x die Concentrationsabnahme des Esters, unter t die Zeit und unter k eine von den ange-

wendeten Stoffen abhängige Geschwindigkeitsconstante versteht. Auf eine etwa eintretende Dissociation wird hierbei wie auch im Folgenden keine Rücksicht genommen, da diese schliesslich nur eine Veränderung des Factors k zur Folge haben würde.

Versteht man nun unter e_3, e_2, e_1 und e die Concentrationen von Triacetin, Diacetin, Monoacetin und Glycerin, unter w die der Base (auch des Wassers), unter ${}_3k_2$, ${}_2k_2$ und ${}_1k_2$ die Geschwindigkeitsconstanten für die Zersetzung von Triacetin in Diacetin, von Diacetin in Monoacetin und von Monoacetin in Glycerin und bezeichnet schliesslich z, y und x die Concentrationsänderung von Triacetin, Diacetin und Monoacetin zur Zeit t, so würden folgende Zersetzungsgleichungen (mit Beibehaltung der auf S. 430 eingeführten Bezeichnungen)

$$\mathrm{E\,(\overline{Ac})_3 + R\,.\,OH = E\,(\overline{Ac})_2\,OH + R\,.\,\overline{Ac},}$$

$$\mathrm{E\,(\overline{Ac})_2\,OH + R\,.\,OH = E\,(\overline{Ac})\,(OH)_2 + \overline{Ac},}$$

$$\mathrm{E\,(\overline{Ac})\,(OH)_2 + R\,.\,OH = E\,(OH)_3 + R\,\overline{Ac},}$$

zur Aufstellung folgender Differentialgleichungen führen:

$$\frac{dz}{dt} = {}_3k_2\,.\,(e_3 - z)\,.\,(w - z) \tag{1}$$

$$\frac{dy}{dt} = {}_2k_2\,.\,(e_2 - y)\,.\,(w - y) \tag{2}$$

$$\frac{dx}{dt} = {}_1k_2\,.\,(e_1 - x)\,.\,(w - x) \tag{3}$$

Verlaufen die Reactionen nun aber abhängig von einander neben einander, und berücksichtigt man nun weiter, dass die Concentration e_2 des Diacetins zur Zeit t gleich der Concentrationsabnahme z des Triacetins und dass desgleichen e_1 dann gleich y sein würde, so gehen, da die Concentrationsabnahme von w dann $x+y+z$ wird, die Gleichungen 1, 2 und 3 über in die folgenden simultanen Differentialgleichungen:

$$\frac{dz}{dt} = {}_3k_2\,(e_3 - z)\,.\,(w - [x + y + z]) \tag{4}$$

$$\frac{dy}{dt} = {}_2k_2\,(z - y)\,.\,(w - [x + y + z]) \tag{5}$$

$$\frac{dx}{dt} = {}_1k_2\,(y - x)\,.\,(w - [x + y + z]), \tag{6}$$

welche nun den Verlauf der Reactionen vollkommen bestimmen.

Die allgemeine Auflösung dieser Gleichungen ist nicht ohne Schwierigkeiten und führt vermuthlich zu Formen, welche

schwer verwerthbar sein werden; unter gewissen Voraussetzungen nun, welche nicht allzuviel von der Wirklichkeit abweichen, lassen sich aus denselben Resultate von weitgehender Bedeutung erzielen.

Man bilde durch Division zunächst die Differentialquotienten

$$\frac{dz}{dy} = \frac{{}_3k_2}{{}_2k_2} \cdot \frac{e_3 - z}{z - y} \tag{7}$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{{}_3k_2}{{}_1k_2} \cdot \frac{e_3 - z}{y - x} \tag{8}$$

und

$$\frac{dy}{dx} = \frac{{}_2k_2}{{}_1k_2} \cdot \frac{z - y}{y - x} \tag{9}$$

den letzteren aus (5) und (6) oder (7) und (8).

Ob das Verhältniss der Concentrationsabnahmen $x : y : z$ unabhängig von der Concentration der die Zersetzung bewirkenden Base bezw. des Wassers ist, lässt sich leider nicht entscheiden; dieselbe kommt zwar in (7) und (8) nicht vor, auch nicht nach Integration; immerhin enthalten z und y w implicite und da (4), (5) und (6) nicht integrirbar, so muss diese Frage unentschieden bleiben.

Es leuchtet weiter ein, dass alle diese Verhältnisse dieselben bleiben, wenn man von den räumlichen Concentrationen, welche bisher gemeint waren, zu Grammmolekulargewichten übergeht, da die zu diesem Zwecke einzuführende Volumenfunction sich sofort wieder heraushebt.

Im Folgenden haben wir nunmehr nur mit Molen zu thun.

Berücksichtigt man nun, dass nach den Untersuchungen von A. de Hemptinne[1]) und R. Löwenherz[2]) bei der Katalyse der Ester derselben Säure aber verschiedener Alkohole die Verseifungsgeschwindigkeiten nur sehr geringe Unterschiede zeigen, während bei Spaltung derselben Ester durch Basen diese Unterschiede ziemlich beträchtlich sind, so scheint es wohl zulässig, in erster Annäherung für die Katalyse der Triglyceride durch Säuren die Geschwindigkeitsconstanten ${}_3k_2$, ${}_2k_2$ und ${}_1k_2$ einander gleichzustellen.

Die Gleichungen (7), (8) und (9) gehen dadurch in die folgenden über:

---

[1]) A. de Hemptinne, Ztschr. physik. Chem. **13**, 561.
[2]) R. Löwenherz, Ztschr. physik. Chem. **15**, 389.

$$\frac{dz}{dy} = \frac{e_3 - z}{z - y} \tag{10}$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{e_3 - z}{y - x} \tag{11}$$

und

$$\frac{dy}{dx} = \frac{z - y}{y - x} \tag{12}$$

Für Gleichung (10) kann man nun auch schreiben

$$dy + y \cdot \frac{dz}{e_3 - z} = \frac{z\,dz}{e_3 - z} .$$

In dieser Form nun ist sie nach bekannten Methoden direct integrirbar und zwar ergiebt sich

$$y = e^{-\int \frac{dz}{e_3 - z}} \left\{ \int e^{\int \frac{dz}{e_3 - z}} \cdot \frac{z}{e_3 - z} \cdot dz + C \right\}$$

Nach Ausführung der Integrationen und Eliminirung der Integrationsconstante folgt für $e_3 = 1$:

$$y = z + (e_3 - x)\ \ln(e_3 - z) \tag{13}$$

Setzt man nun diesen Werth von y in Gleichung (11), so entsteht

$$\frac{dz}{dx} = \frac{e_3 - z}{z + (e_3 - z) \cdot \ln(e_3 - z) - x} .$$

Durch Umformung entsteht hieraus

$$dx + \frac{x}{e_3 - z} \cdot dz = \frac{z + (e_3 - z) \ln(e_3 - z)}{e_3 - z} \cdot dz.$$

Wie leicht ersichtlich, ist diese Gleichung von derselben Form wie oben und daher integrirbar; es folgt

$$x = e^{-\int \frac{dz}{e_3 - z}} \left\{ \int e^{\int \frac{dz}{e_3 - z}} \cdot \frac{z + (e_3 - z) \ln(e_3 - z)}{e_3 - z} \cdot dz + C \right\}$$

und schliesslich nach Integration und Elimination der Constanten:

$$x = z + (C_3 - z) \ln(e_3 - z) - \frac{e_3 - z}{z} \cdot \big(\ln(e_3 - z)\big)^2 \tag{14}$$

auch nur für den Fall, dass $e_3 = 1$ ist.

Geht man von einem Grammmolekül eines Triglycerids aus, setzt man also in (13) und (14) $e_3 = 1$, so kann man nunmehr die zusammengehörigen Werthe für z, y und x berechnen. In der folgenden Tabelle sind dieselben zusammengestellt, und

ist ausserdem in der letzten Spalte die Gesammtconcentrationsänderung $z + y + x$, entsprechend der Menge der freigewordenen Fettsäuren, hinzugefügt:

Tabelle VI.

z in Mol.	y in Mol.	x in Mol.	$z + y + x$ in Mol.
0,1	0,005167	0,000207	0,105374
0,2	0,021480	0,001598	0,224078
0,3	0,050324	0,005699	0,356023
0,4	0,093502	0,015166	0,508668
0,5	0,153425	0,033363	0,686788
0,6	0,233480	0,065669	0,899149
0,7	0,338806	0,112806	1,151612
0,8	0,478112	0,218902	1,497014
0,9	0,669742	0,405242	1,974984
0,95	0,800214	0,575214	2,325428
1,00	1,000000	1,000000	3,000000

Die in Tabelle I und II mitgetheilten Versuchsresultate zeigen Abweichungen, welche nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen sind und erfordern einige Aufklärung. Diese nun ist nach dem Vorhergehenden leicht zu finden.

Die vorhergehende Tabelle zeigt deutlich, dass in der Zeit, in welcher z von 0—0,2 gestiegen, y erst den Werth 0,02 und x sogar erst 0,0016 erreicht hat.

In diesem Zeitintervall ist die gefundene Verseifungsgeschwindigkeit wirklich in der Hauptsache die des Triacetins zu Diacetin. Erst dann machen sich die des Diacetins zu Monoacetin und schliesslich die des Monoacetins zu Glycerin geltend; da nun aus den Versuchen ein langsames Fallen wahrgenommen werden kann, so folgt, dass ${}_3k_2 > {}_2k_2 > {}_2k_1$ ist. Von einer Verseifungsgeschwindigkeit in dem Sinne von Löwenherz zu sprechen, hat keine Berechtigung und ausserdem muss der gefundene Werth drei Mal so gross genommen werden, da man nun unter Concentration nicht mehr äquivalente Mengen, sondern molekulare Mengen zu verstehen hat. Um nun aus den gefundenen Zahlen den wirklichen Werth abzuleiten, könnte man zu den Zeiten t als Abscissen, die Verseifungsgeschwindigkeiten als Ordinaten auftragen und nun durch graphische

Extrapolation die Grösse derselben für die Zeit $t = 0$ suchen. In gleicher Weise ausgehend von reinem Diacetin, würde man so die Geschwindigkeitsconstante desselben auch genau ermitteln können.

Reines Monoacetin würde dieselbe ohne Weiteres ergeben. Ueber dergleichen Untersuchungen behalte ich mir vor, zu gelegener Zeit ausführlicher zu berichten.

Die in Tabelle VI mitgetheilten Zahlen wurden nun zur Darstellung von Curven in folgender Weise verwendet: Zu den z als Abscissen wurden die zugehörigen z, y und x als Ordinaten und desgleichen auch die Summe $z + y + x$ als solche aufgetragen. Die erhaltenen Punkte wurden in bekannter Weise durch zusammengehörigen Punkten möglichst sich anschliessende Linien verbunden und lieferten so ein sehr deutliches Bild des Reactionsverlaufes, nachdem noch im Abstande 1 eine der Abscisse parallele Linie gezogen.

Betrachtet man z. B. die Ordinate $MNOPQR$, so übersieht man leicht, dass $RP = RM - z$ die Concentration des Triglycerids, dass $PO = PM - MO = x - y$ die des Diglycerids, dass $ON = OM - MN = y - x$ die des Monoglycerids, dass $MN = x$ die des Glycerins ist, und dass schliesslich MQ die Menge der entstandenen freien Fettsäuren, alles in Molekülen, vorstellt. Es liefert diese Tafel ein bequemes Mittel an die Hand, um aus der Menge der entstandenen freien Fettsäuren einen Rückschluss auf die vorhandenen Mengen aller anderen Zersetzungsprodukte zu machen. Auch ohne eine solche Tafel ist solches möglich, dann aber muss man aus der Summe $z + y + x$, mit Hülfe der Gleichungen (13) und (14) in z ausgedrückt, jedesmal z berechnen, welche Berechnung, da die Gleichung transcendent, nicht gerade einfach ist. Aus diesem z folgt dann leicht y und x.

Um nun die Folgen dieser neuen Auffassung der Spaltung der Fette durch Wasser deutlich in's Licht zu stellen, schien es mir am einfachsten, einen concreten Fall, nämlich die allmähliche Spaltung des Trimargarins vollkommen durchzurechnen.

Das Mol.-Gew. desselben ist 848, das der Margarinsäure 270. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen wurden auf folgende Weise erhalten:

Tabelle

Spaltung eines Moleküls

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Freigewordene Fettsäuren $z + y + x$			A Gesammt-Gewicht der Reactions-produkte	Freigewordenes Glycerin		Gebund. Glycerin in Grm.
	in Mol.	in Grm.	in Proc. von A		in Mol.	in Grm.	
1	0	0	0	848	0	0	92,00
2	0,1053	28,35	3,33	849,9	0,00021	0,01932	91,98
3	0,2240	60,45	7,33	852,0	0,00160	0,1472	91,85
4	0,3560	95,12	10,67	854,4	0,0057	0,5244	91,58
5	0,5086	137,32	16,02	857,2	0,0152	1,398	90,60
6	0,75	202,5	23,50	861,5	0,0452	3,910	88,09
7	1,00	270,0	31,17	866,0	0,0035	7,682	84,32
8	1,50	405,0	46,29	875,0	0,2125	19,548	72,45
9	2,00	540,0	61,08	884,0	0,4175	38,410	43,59
10	2,50	675,0	75,58	893,0	0,6500	59,80	32,20
11	2,60	702,0	—	894,8	0,7000	64,40	27,60
12	2,70	729,0	81,30	896,6	0,7800	71,76	20,24
13	2,80	756,0	—	898,4	0,8650	79,58	12,42
14	2,90	783,0	87,00	900,2	0,9400	86,48	5,52
15	3,00	810,0	89,99	902,0	1,0000	92,00	0,00

Spalte 1 enthält eine fortlaufende Nummer.

Spalte 2 giebt die Menge der freigewordenen Fettsäure in Molekülen. Durch Multiplication mit 270 ergiebt sich die in Spalte 3 aufgeführte Menge in Grammen. Da nun bei dieser Spaltung eine Menge Wasser aufgenommen wird, welche sich ergiebt, wenn man die Zahlen in Spalte 1 mit 18 multiplicirt, so wird das Gewicht des trocknen Fettes um diese Menge zunehmen. Für den Fall nun, dass man von trocknem Fette ausgegangen, und dass genau diese Wassermenge von aussen zugeführt wird, werden dann die anfänglichen 848 die in Spalte 5 mitgetheilten Gewichte haben. Bestimmt man nun die freien Fettsäuren in diesen, so müssen sich Zahlen ergeben gleich denen, welche erhalten werden, wenn man die Gramme Fettsäuren in Spalte 3 mit 100 multiplicirt und durch die Zahlen in Spalte 5 dividirt. Diese Procente freier Fettsäuren sind in Spalte 4 vermeldet.

VII.

Trimargarine.

9	10	11	12	13	14	15
B Gewicht d. glycerinfr. Reactionsprodukte	Freie Fettsäuren in B in Proc.	Gesammt-Fettsäuren in B in Proc.	Gebund. Glycerin in B in Proc.	Aetherzahl von B	Fettsäuregehalt aus B in Proc.	Glyceringehalt aus B in Proc.
848	0,00	95,52	10,85	198,1	95,52	10,85
849,88	3,34	95,31	10,82	190,8	95,692	10,429
851,85	7,10	95,09	10,78	182,5	95,88	9,975
853,88	11,14	94,86	10,72	174,5	96,07	9,538
855,8	16,05	94,65	10,58	163,0	96,31	8,910
857,6	23,62	94,45	10,27	146,9	96,68	8,019
858,3	31,46	94,37	9,82	142,1	96,80	7,767
855,45	47,34	94,69	8,47	91,2	97,94	4,985
845,59	63,83	95,77	5,15	66,2	98,51	3,681
833,20	81,01	97,33	3,86	33,6	99,24	1,837
830,40	84,54	97,54	3,32	27,0	99,39	1,466
824,84	89,38	98,20	2,45	20,4	99,52	1,1153
818,82	92,08	98,98	1,51	13,6	99,69	0,743
813,72	96,22	99,53	0,67	6,8	99,85	0,372
810,0	100,00	100,00	0,00	0,0	100,0	0,00

Mit Hülfe der Tabelle VI auf Seite 438 findet man nun, dass bei 0,5086 Molekülen freigewordener Fettsäuren 0,015166 Moleküle Glycerin freigeworden sind. Diese letzten Zahlen finden sich in Spalte 6 und mit 92 multiplicirt als Gramme freigewordenen Glycerins in Spalte 7. Die Menge des gebunden gebliebenen Glycerins ergiebt sich nun aus der Differenz zwischen 92 und den Zahlen in Spalte 7. Dieselbe ist in Spalte 8 aufgeführt. Spalte 9 giebt die Gewichte in 5 vermindert um die Gramme des freigewordenen Glycerins, d. h. die Menge Fett, welche man nach Auswachen und Trocknen des zersetzten Triglycerids erhalten würde. Es ist dieses die Form, in welcher im Allgemeinen Fette zur weiteren Untersuchung verwendet werden. Dividirt man mit den Gewichten in 9 in die mit 100 multiplicirten in 2, so resultiren die in Spalte 10 zusammengestellten Procente freier Fettsäuren. In gleicher Weise erhält man aus 9 und 8 die Procente gebun-

denen Glycerins in 12 und schliesslich, indem man 810 — die Gesammtmengen der Fettsäuren in einem Molekül — durch die Zahlen in 9 dividirt, die Totalmenge der Fettsäuren in Spalte 11.

Da nun 1 Grm. Margarinsäure 20,74 Mgrm. KOH zur Neutralisation verbraucht, so erhält man die Aetherzahlen, wenn man die Differenz der Zahlen in Spalte 10 und 11 mit 20,74 Grm. multiplicirt. Diese finden sich in Spalte 13 und schliesslich sind daraus des Vergleiches wegen nach den Formeln von Benedict[1])

der Glyceringehalt $g = 0{,}5466 \times$ Aetherzahl und

der Fettsäuregehalt $f = 100 - 0{,}2258 \times$ Aetherzahl

berechnet und in Spalte 14 und 15 zusammengestellt worden.

Die Differenzen, welche die neuere der älteren bisher allgemein angenommenen Auffassung gegenüber zeigt, sind, wie ein Vergleich der Spalten 11 und 14 und 12 und 15 zeigt, sehr beträchtliche. Ehe ich nun näher auf diese eingehe, scheint es mir daher nöthig, den Einfluss festzustellen, welcher dadurch ausgeübt wird, dass man die bisher gemachte Annahme über die Gleichheit der Verseifungsgeschwindigkeiten ${}_3k_2$, ${}_2k_2$ und ${}_1k_2$ fallen lässt. Zu diesem Zwecke ist es nöthig, noch einmal auf die Gleichungen (7), (8) und (9) Seite 436 zurückzukommen. Bezeichnen wir nun das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten $\frac{{}_3k_2}{{}_2k_2}$ in Gleichung (7) mit n, so wird diese $\frac{dz}{dy} = \frac{n\,.\,(e_3 - z)}{z - y}$; hieraus entsteht

$$dy + \frac{y}{n\,(e_3 - z)}\,dz = \frac{z}{n\,(e_3 - z)}\,dz.$$

Diese Form nun ist integrirbar und giebt nach einiger Umformung:

$$y = e^{\frac{1}{n}\ln.(e_3 - z)} \left\{ \int e^{-\frac{1}{n}\ln.(e_3 - z)} \cdot \frac{z}{n\,.\,(e_3 - z)}\,.\,dz + C \right\}$$

$$= \sqrt[n]{e_3 - z} \cdot \left\{ \int \frac{1}{\sqrt[n]{e_3 - z}} \cdot \frac{z}{n\,.\,(e_3 - z)} \cdot dz + C \right\}.$$

[1]) Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten. 2. Aufl. S. 126.

Setzt man jetzt $\sqrt[n]{e_3 - z} = p$, substituirt und integrirt, so erhält man nach Resubstitution

$$y = \frac{n \cdot e_3 - z}{n-1} - C \cdot \sqrt[n]{e_3 - z}.$$

Dieser Ausdruck nun geht durch Elimination der Integrationsconstante schliesslich über in

$$y = \frac{n e_3 - z - n e_3 \sqrt[n]{1 - \frac{z}{e_3}}}{n-1} \qquad (15)$$

Für den besonderen Fall nun, dass $e_3 = 1$ und n auch $= 1$ ist, geht dieser Ausdruck in eine unbestimmte Form über, der Divisor $n-1$ wird 0. Nach einigem Umformen und darauf folgender Differentiation jedoch ergiebt sich auch hier, wie leicht ersichtlich,

$$y = z + (e_3 - z) \cdot \ln (e_3 - z).$$

Für $e_3 = 1$ wird (15)

$$y = \frac{n - z - n\sqrt[n]{1-z}}{n-1}.$$

Um nun den Einfluss von n auf y festzustellen, müsste man y nach n differentiiren und die erhaltene Gleichung discutiren. Leider liegen die Verhältnisse hier nicht so einfach, um im Allgemeinen über den Einfluss von n auf y etwas Sicheres sagen zu können. Ich begnügte mich nun damit, die Werthe von y zu berechnen für $n = 0{,}5—2{,}0$; dieselben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Wenn $z =$	0,2,	0,5,	0,8 und
$n = 0{,}5$, so $y =$	0,040	0,250	0,640
$n = 0{,}7$, $y =$	0,0297	0,200	0,566
$n = 0{,}9$, $y =$	0,0236	0,166	0,505
$n = 1{,}0$, $y =$	0,0214	0,153	0,478
$n = 1{,}1$, $y =$	0,0196	0,143	0,454
$n = 1{,}3$, $y =$	0,0167	0,124	0,410
$n = 1{,}5$, $y =$	0,0146	0,110	0,374
$n = 2$, $y =$	0,0112	0,086	0,206

In der Tafel sind nun auch die Curven für y bei einzelnen Werthen von n eingetragen und man bemerkt deutlich, dass der allgemeine Charakter der Curven sich nur unbedeutend ändert.

Ein besonderes Interesse bietet noch der Fall, in welchem gemäss der bisherigen Auffassung $y = z = x$, d. h. in welchem also Triglycerin direct in Fettsäuren und Glycerin gespalten wird. Dieser Fall nun kann nur eintreten, wenn in obiger Gleichung das Verhältniss der Verseifungsgeschwindigkeiten $n = 0$ wird. Dies kann nur stattfinden, wenn entweder ${}_3k_2$ endlich und ${}_2k_2$ unendlich gross oder ${}_3k_2$ unendlich klein und ${}_2k_2$ endlich ist. Nach den angestellten Versuchen ist dieses aber vollkommen unmöglich. Aehnliche Beziehungen, welche zwischen z und y bestehen, bestehen nun auch zwischen y und x; und es steht somit fest, dass die bisherige Auffassung der Zersetzung der Fette durch Säuren, Basen und Wasser vollkommen unhaltbar ist, dass vielmehr bei solcher Spaltung stets alle Glyceride neben freiem Glycerin gebildet werden. Es nimmt dabei die Concentration des Triglycerids stetig ab, die des Glycerins stetig zu. Ueber die Concentrationen des Diglycerids und Monoglycerids, welche durch $z - y$ und $y - x$ gegeben sind, kann man Folgendes in Erfahrung bringen.

$z - y$ ist $= z - \{z + (1 - z) \ln (1 - z) = -(1 - z) \ln (1 - z)$;

in ähnlicher Weise findet man $y - x = \frac{1 - z}{2} \{\ln (1 - z)\}^2$.

Die ersten Ableitungen dieser beiden Ausdrücke sind nun: $1 + \ln (1 - z)$ bezw. $\ln (1 - z) \{1 + {}^1/_2 \ln (1 - z)\}$.

Setzt man diese $= 0$, so ergiebt sich, dass bei den Werthen $z = 0{,}5657$ bezw. $z = 0{,}864$ die Concentration des Diglycerids bezw. des Monoglycerids ein Maximum ist. Dass beide mit Null anfangen und aufhören, ist selbstverständlich. Von diesen Thatsachen kann man Gebrauch machen, wenn es sich darum handelt, aus dem Triglycerid durch partielle Verseifung Di- bezw. Monoglycerid darzustellen. Dass nun in allen theilweise zersetzten Fetten immer Di- und Monoderivate vorkommen, liess sich in folgender Weise zeigen:

Ungefähr 25 Grm. des zu untersuchenden Fettes (getrocknet und filtrirt) wurden mit Alkohol zum Sieden erhitzt, mit alkoholischer Kalilauge genau neutralisirt, mit wenig Wasser verdünnt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Die durch Abdampfen erhaltenen unverseiften Antheile des Fettes zeigten sich viel alkohollöslicher als reinere Triglyceride, und dass sie solche nicht waren, liess sich durch Bestimmung der

Gesammtfettsäuren und deren Mol.-Gew. leicht entscheiden. Von einer grossen Anzahl der auf diese Weise ausgeführten Untersuchungen theile ich nur einige mit. Die Zahlen selbst haben keinen absoluten Werth, da sie alle etwas zu hoch sind und zwar durch geringe Mengen unverseifbarer Stoffe, welche in allen Fetten vorkommen und welche hier als Fettsäuren mit in Rechnung gestellt wurden. Die Molekulargewichte der Fettsäuren wurden in allen Fällen zwischen 273 und 278 gefunden. Ein Triglycerid mit Fettsäuren vom Mol.-Gew. 273 würde 95,56 % Gesammtfettsäuren enthalten.[1]) An Stelle dieser wurden folgende Zahlen gefunden:

Tabelle VIII.

Talg			Palmöl		
Freie Fettsäuren im Fett	Gesammtfettsäuren im Fett	Fettsäuren im Unverseiften	Frei Fettsäuren im Fett	Gesammt-Fettsäuren im Fett	Fettsäuren im Unverseiften
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
11,5	95,12	94,41	16,0	95,91	95,3
10,5	95,73	95,23	23,0	95,70	93,3
10,5	95,57	94,73	28,5	96,24	94,55
4,0	95,38	95,14	29,5	96,48	93,20
3,5	95,39	95,13	56,0	96,29	91,04
3,0	95,84	95,47	64,0	96,83	90,00

Diese Zahlen beweisen deutlich, dass im unverseiften Antheil niedere Glyceride vorkommen, und nach dem im Vorhergehenden Entwickelten müssen beide immer gleichzeitig vorhanden sein.

Bei Zersetzung von Trimargarin lässt sich nun auch der Fettsäuregehalt des unverseiften Fettantheiles berechnen. Enthält nämlich das Fett $z + y + x$ Mol. freie Fettsäuren, so ist die Menge der gebundenen $3 - (z + y + x)$. Da nun die Mol.-Gew. von Tri-, Di- und Monomargarin 848, 596 und 344, ihre Concentrationen aber $1 - z$, $z - y$ und $y - x$ sind, so erhält man in diesem Falle den Fettsäure-Procentgehalt im unverseiften Antheil durch folgende Gleichung:

$$P = \frac{270 \,.\, \{3 - (z + y + x) \,.\, 100}{842\,(1 - z) + 596\,(z - y) + 344\,(y - x)} = \frac{27000 \,.\, \{3 - (z + y + x)}{848 - 252\,(z + y) - 344\,x}.$$

[1]) Diglycerid = 90,69 % und Monoglycerid = 78,67 %.

Drückt man hierin wieder y und x durch z aus, so erhält man eine Gleichung, welche bei ihrer Discussion zeigt, dass der Procentgehalt zunächst fällt, dann steigt, um schliesslich wieder zu fallen. Für $z = 0$ und $z = 1$ ergiebt sich $P = 95{,}52$ und $P = 0$, wie zu erwarten war.

Durch Berechnung wurden folgende Werthe für P in Uebereinstimmung mit der Discussion gefunden:

Tabelle IX.

Bei Spaltung von 1 Mol. Trimargarin.

z in Mol.	Gebundene Fettsäuren $3-(x+y+z)$ in Mol.	Gebundene Fettsäuren in Grm.	Unverseiftes im Fett in Grm.	Fettsäuren im Unverseiften in Proc.
0,1	2,8946	780,5	821,46	95,0
0,2	2,7759	749,5	791,69	94,2
0,3	2,6439	712,8	757,76	94,1
0,4	2,4913	672,6	718,38	93,6
0,5	2,3132	624,6	681,90	91,8
0,6	2,1008	567,2	616,37	92,0
0,7	1,8483	499,1	547,41	91,2
0,8	1,5029	405,8	450,60	90,0
0,9	1,0250	276,7	313,16	88,4
0,95	0,6746	182,13	209,09	87,0
1,00	—	—	—	—

Auf das Vorhandensein von niederen Glyceriden hat schon Gantter[1]) in einer Arbeit über „die zolltechnische Untersuchung des Rohtalges“ hingewiesen; wenigstens so meine ich den Ausdruck „saurer Ester“ deuten zu müssen. Die Mittheilung in dieser Arbeit, dass ein Talg mit 28,9 % freien Fettsäuren, 8,7 % Glycerin und 90,8 % Gesammtfettsäuren ein normaler Talg und nur stark ranzig ist, beruht entschieden auf einem Irrthum. Talge mit einem Gesammtfettsäuregehalt unter 94,5 % kommen überhaupt nie vor. Ein gleiches gilt übrigens von einer anderen Mittheilung von Gantter[2]) und zwar der, dass ein Schweinefett nur 3,7 % Glycerin enthält. Falls dasselbe nicht schon 80 % freie Fettsäuren enthielt, ist eine so geringe Menge unmöglich, da normale Schweinefette

[1]) Gantter, Forschungsber. Lebensmittel, Hygiene etc. 1895, 2, 113.

[2]) Gantter, Zeitschr. anal. Chem. 34, 421. 1895.

über 10% liefern. Die Ursache eines solchen Resultates ist sicher in der vollkommen unbrauchbaren Methode der Verseifung gelegen.

Schon Benedict[1]) hat darauf hingewiesen, dass durch Bestimmung der Acetylzahl der Fette das Vorhandensein von Diglyceriden (auch Monoglyceriden) in denselben festgestellt werden kann. Werden nun oxyfettsäurefreie reine Triglyceride in irgend einer Weise hydrolytisch gespalten, so leuchtet sofort ein, dass die Acetylzahl des Gesammtreactionsproduktes incl. Glycerin stets gleich der Säurezahl derselben sein muss. Findet die Spaltung nun, wie bisher angenommen, direct in Glycerin und Fettsäuren statt, so können die glycerinfreien Reactionsprodukte keine Acetylzahl haben; findet sie hingegen bimolekular statt, so muss eine solche immer gefunden werden. Ueber ihre Grösse lässt sich unter schon mehrfach annäherungsweise gemachten Annahmen Folgendes feststellen. Das Gewicht der bei der Spaltung eines Moleküls Trimargarin entstehenden glycerinfreien Produkte findet sich in Tabelle VII Spalte 9. Nach Acetylirung verbrauchen dieselben zur Abspaltung der Acetylgruppen eine Menge KOH, welche man erhält, wenn man von der Concentration der freien Säuren in Mol. $z+y+x$ die dreifache Concentration des freigewordenen Glycerins in Mol. abzieht und die so erhaltene Zahl mit 56 (Mol.-Gew. KOH) multiplicirt also $= 56\,(z+y+x-3x) = 56\,(z+y-2x)$.

$z+y-2x$ ist in der Tafel gezeichnet. Die wirklichen Acetylzahlen, wie leicht ersichtlich berechnet, enthält Tab. X (S. 448).

Da die Concentration des Diglycerids $z-y$ und auch die des Monoglycerids $y-x$ jede ein Maximum hat, so muss auch solches der Fall sein mit der zur Abspaltung der Acetylgruppen nöthigen Menge KOH, welche $=(z-y)+2(y-z) = z+y-2x$ ist.

Bei jeder bimolekular verlaufenden Spaltung der Fette muss also die Acetylzahl derselben bis zu einem Maximum, entsprechend ungefähr 47%, freier Fettsäuren zunehmen, um im weiteren Verläuf der Reaction schnell bis 0 herabzusinken.

---

[1]) Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten. 2. Aufl. S. 129.

Tabelle X.

Bei Spaltung von 1 Mol. Trimargarin.

z in Mol.	$z+y-2x$ KOH in Mol.	KOH in Grm.	Glycerinfreie Reactionsprodukte in Grm.	Ungefähre Acetylzahl derselben	Ungefähre Acetylzahl des Unverseiften
0,1	0,10475	5,866	849,8	7,8	7,1
0,2	0,21930	12,281	851,8	14,4	15,5
0,3	0,33892	13,979	853,8	22,2	25,0
0,4	0,46317	25,938	855,8	30,3	36,0
0,5	0,58669	32,855	857,4	38,3	48,2
0,6	0,70214	39,319	857,6	45,8	63,8
0,7	0,79319	44,418	852,7	52,0	81,1
0,8	0,84030	47,057	855,5	55,0	104,4
0,9	0,75925	42,518	846,5	50,2	136,0
0,95	0,6000	33,600	835,0	40,2	100,3
1,00	—	—	810,0	—	—

Nun konnten Amthor und Zink[1]) thatsächlich für eine grosse Anzahl verschiedener Thierfette eine Zunahme der Acetylzahl derselben mit dem Alter feststellen. Ausserdem finden sich mehrere Angaben im gleichen Sinne; doch ist dabei nicht recht deutlich, ob wirklich die Acetylzahl der Fette, nicht die der Fettsäuren gemeint ist. So auch in einer ausführlichen, von Spaeth[2]) mitgetheilten Abhandlung über das Ranzigwerden der Fette, in welcher die einschlägige Literatur eine eingehende Besprechung erfährt. Der Verfasser hat sich, soweit es Duclaux's Ansicht betrifft, wahrscheinlich damit begnügt, aus der von ihm wiederholt citirten Arbeit von Ritsert[3]) zu schöpfen, da es anders kaum erklärlich sein dürfte, wie Spaeth zu der Ansicht kommt, dass auch Duclaux das Ranzigwerden der Fette nur als einen Oxydationsprocess auffasst.

In Duclaux's[4]) Abhandlung: „Sur la migration des matières grasses", in welcher es sich hauptsächlich um den Abbau

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. anal. Chem. **36**, 1—17 nach chem. Centralblatt 1897, 5.

[2]) Spaeth, Zeitschr. anal. Chem. **35**, 471.

[3]) Naturwissensch. Wochenschrift 1890.

[4]) Annales de l'institut 1887, nicht 1888.

der Fette im Organismus handelt und aus welcher Ritsert und Spaeth nur das auf Oxydationen bezügliche als Hauptsache citiren, finden sich auch folgende Sätze:

S. 353. Heureusement, à défaut de ces actions si puissantes, exercées par les microbes, il en est d'autres qui interviennent. La plus importante est celle, dont nous avons déjà parlé, celle de l'oxygène de l'air, qui s'accomplit lentement à la lumière diffuse, très rapidement à la lumière solaire, et est toujours d'autant plus puissante que la matière grasse est plus divisée; elle se resume en une dislocation plus ou moins complète de la matière grasse, qui se saponifie, puis s'oxyde plus ou moins profondément.

S. 353. Quant à l'oxydation, qui accompagne la saponification, elle se resume aussi dans la production de substances volatiles ou solubles dans l'eau.

S. 354. Pour la saponification, c'est la reaction acide qui est la plus favorable.

S. 355. Les acides libres resultant de la saponification en milieu acide ne sont pas également faciles à oxyder, soit sous l'action de l'oxygène, soit sous celles de microbes.

Nimmt man zu diesen noch die folgenden aus einer Abhandlung von Duclaux[1]): „Étude de la matière grasse du beurre“:

„La rancissure du beurre n'est donc pas une affaire de microbe, c'est un phénomène inévitable, une décomposition spontanée des glycerides du beurre analogue à celle qu'ont mise en lumière et étudié les travaux de M. Berthelot sur les èthers alcooliques et autres. L'eau la favorise, l'acidité du beurre l'accélère plus que l'alcalinité; le sel, le borax la rétardent plus ou moins. Tous les èthers du beurre ne la subissent pas également. Le moins stable est la butyrine, puis vient la caproine, puis les glycerides à acides fixes“

so zeigt sich wohl deutlich, dass Duclaux Spaeth's und Ritsert's Ansichten über das Ranzigwerden der Fette, als einen Oxydationsprocess allein nicht theilt, dass er vielmehr ganz und gar Berthelot's Ansicht vertritt, nach welcher Spaltung und Oxydation neben einander verlaufen, begleitet

[1]) Duclaux, Compt. rend. **102**, 1077.

durch untergeordnete Reactionen, welche durch fremde, in fast allen Fetten vorkommende Stoffe bedingt werden.

Dass im Allgemeinen bald Spaltung, bald Oxydation überwiegt, kann nicht Wunder nehmen; und so finden sich dann auch folgende Aeusserungen erklärlich. Besana[1]) sagt über Ranzigwerden Folgendes:

Die Entwicklung der Rancidität (durch Geruch und Geschmack erkennbar) der Butter, erfolgt keineswegs parallel der Entwicklung der Acidität, sie beruht vielmehr auf wesentlich complexeren Vorgängen als man gewöhnlich annimmt. Auch Klecki[2]) constatirte, dass eine im Sonnenlichte oder in der Wärme aufbewahrte Butter „ranzig" sein kann, ohne „sauer" zu sein.

Dass Palmöle in Fässern, abgeschlossen von Luft und Licht, eine weitgehende Spaltung erfahren können, ist bekannt genug; dass diese in den Fässern selbst stattfindet, wird durch die häufig nicht unbeträchtlichen Mengen freien Glycerins bewiesen, welche darin vorkommen; dass im Allgemeinen die wasserreicheren auch reicher an freien Fettsäuren sind, könnte ich durch viele Analysen direct zeigen. Es sind dies Thatsachen, welche zur Genüge beweisen, dass das Sauerwerden der Fette, an Licht und Luft nicht gebunden, eine Spaltung derselben durch Wasser ist. Dass eine solche durch Säuren beschleunigt wird, braucht kaum erwähnt zu werden; wohl aber sei erwähnt, dass durch Verdünnung dieser das Sauerwerden verlangsamt werden kann, da hierdurch vielleicht die von Ritsert festgestellte Thatsache erklärlich wird, dass trockne Fette schneller ranzig (sauer) werden als feuchte. Die von Ritsert gefundenen Differenzen sind übrigens nur äusserst kleine.

Dass Feuchtigkeit kein nothwendiger Factor beim Ranzigwerden der Fette ist, kann ich aus Spaeth's interessanter Arbeit nicht entnehmen.

Bietet einerseits die von Spaeth mitgetheilte Methode zur Darstellung der reinen Schweinefette durchaus keine Garantie für vollkommene Wasserfreiheit — Ritsert trocknet

---

[1]) Besana, Chem. Ztg. 1891, 410.
[2]) Klecki, Milchzeitung 1894, 196.

seine Versuchsfette bei 140° und auch nach meinen Erfahrungen ist längeres Trocknen bei 120°– 125° nöthig, um solche vollkommen wasserfrei zu machen — so ist andrerseits durch nicht luftdichtes Abschliessen der Versuchskolben Gelegenheit genug gegeben, die sehr geringe, zur Spaltung nöthige Wassermenge aus der Luft aufzunehmen. Dass dieselbe sehr gering, geht aus Folgendem deutlich hervor: das ranzige Fett, dessen Analyse durch Spaeth in Tabelle IX Nr. III mitgetheilt wird, würde $31{,}6 \times 0{,}2126 = 6{,}718\,\%$ freie Fettsäuren enthalten; wären diese allein durch Spaltung der Glyceride entstanden, was kaum anzunehmen, so würden hierzu nur $31{,}6 \times 0{,}018$ Grm. $= 0{,}5688$ Grm. Wasser pro 100 Grm. Fett nöthig sein. Gegen die Aufnahme einer so geringen Menge Wasser aus der Luft im Verlaufe dreier Jahre kann man wohl nichts einwenden; um so mehr nicht, als die von Spaeth und Anderen beim Ranzigwerden beobachteten Erscheinungen, betreffend die Abspaltung des Glycerins, in vollkommener Uebereinstimmung mit den durch eine bimolekular verlaufende hydrolytische Spaltung geforderten Thatsachen sind.

Ein frisches säurefreies Schweinefett mit der Aetherzahl 196 enthält nach Benedict's[1]) Formel, welche hier richtige Resultate liefert, $196 \times 0{,}5466 = 10{,}71\,\%$ Glycerin. Diese Formel und desgleichen diejenigen zur Berechnung des Fettsäuregehaltes und des mittleren Molekulargewichts derselben sind für theilweise zersetzte Fette, wie auch sehr deutlich aus Tabelle VII hervorgeht, vollkommen unbrauchbar, da sie voraussetzen, dass die Spaltung der Triglyceride direct in Glycerin und Fettsäuren also quadrimolekular verläuft, während durch die Anfangs mitgetheilten Versuche festgestellt wurde, dass dieselbe bimolekular ist.

Zu welchem Resultat dieselben führen würden, springt deutlich in die Augen, wenn man aus den in Tabelle IX durch Spaeth mitgetheilten Aetherzahlen, welche fast sämmtlich höher sind als die des frischen Schweinefettes, die Glyceringehalte der ranzigen Fette berechnete. Man käme dann zu der vollkommen unerklärlichen Thatsache, dass trotz der durch Wasseraufnahme eingetretenen Spaltung der Glyceringehalt der Fette gestiegen ist.

[1]) Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten. 2. Aufl. S. 126.

Dass nun auch die auf falscher Grundlage durch Spaeth berechneten mittleren Molekulargewichte und alle daran geknüpften Folgerungen jeden Werth verlieren, braucht wohl kaum ausdrücklich gesagt zu werden.

Oben erwähntes ranziges Schweinefett Nr. III mit 6,7% freien Fettsäuren kommt dem in Tabelle VII Spalte 4 erwähnten Trimargarin mit 7,33% freien Fettsäuren ziemlich nahe, da ja das Mol.-Gew. der Fettsäuren des Schweinefettes nur wenig von 273 abweicht. Es würden nun bei einer so weit gehenden Spaltung in 852 Grm. Gesammtreactionsprodukt nur 0,1472 Grm. oder 0,017% freies Glycerin vorhanden sein. Ist die Spaltung aber bis zu 31,17% freier Fettsäuren fortgeschritten, so ergiebt sich in gleicher Weise 0,89% Glycerin.

Im Allgemeinen ergiebt sich, dass die Menge des abgespaltenen Glycerins durchaus nicht proportional ist der Menge der gleichzeitig abgespaltenen Fettsäuren und dass daher die Abspaltung grösserer Mengen freien Glycerins in stark saurem Palmöl, der Nachweis freien Glycerins von Gantter in einem Talg mit ca. 28% freier Fettsäuren, und die Unmöglichkeit, in nur wenig sauren Talgen (bis 13% freier Fettsäuren) freies Glycerin nachzuweisen (Gröger und Spaeth) in vollkommener Uebereinstimmung unter einander und mit den durch den bimolekularen Verlauf geforderten Thatsachen sind. Es ist also auch bei dem von Spaeth beobachteten Ranzigwerden der Fette die hydrolytische Spaltung sicher hiermit nachgewiesen.

Die Bestimmung dieser äusserst geringen Mengen freien Glycerins ist vor allem in Gegenwart meist grösserer Mengen löslicher Fettsäuren keine leichte Aufgabe, so dass es wohl begreiflich war, dass eine zu diesem Zwecke angestellte Untersuchung kein sicheres Resultat lieferte, selbst bei Anwendung von 20 Grm. Fett und mehr. Daraus nun aber mit Gröger[1]) oder allgemein mit Fahrion[2]) aus dem Steigen der Säurezahl auf die Zerstörung einer äquivalenten Glycerinmenge durch Oxydation zu schliessen, ist so lange unzulässig, als nicht der Beweis geliefert ist, dass das Glycerin sich nicht noch als Di- oder Monoglycerid in dem Reactionsprodukt, dem ranzig gewordenen Fette, vorfindet.

[1]) Gröger, Zeitschr. angew. Chem. 1889, 61.
[2]) Fahrion, Chem. Ztg. 1893, 1848.

Da wo Spaeth sagt: „Eine Trennung des Trioleïns in Oelsäure und Glycerin wird nach der allgemeinen Ansicht durch den Luftsauerstoff bewirkt!“ befindet sich derselbe entschieden im Irrthum. Dass die Ansicht keine allgemeine ist, beweist fast die ganze Literatur der Fette, desgleichen aber auch, dass sie eine unmögliche ist, es sei denn, dass Spaeth unter Luftsauerstoff feuchten Sauerstoff versteht; und dann ist es eben die Feuchtigkeit, welche die Spaltung bewirkt.

Dass beim Ranzigwerden der Fette im Allgemeinen eine solche Spaltung Hauptreation ist, geht aus Versuchen von Thum[1]) hervor; derselbe stellte fest, dass freie und gebundene Fettsäuren in ranzigen Fetten annähernd gleiche Zusammensetzung haben; vollkommene Gleichheit ist nicht zu erwarten, da die Affinitätscoëfficienten und damit die Verseifungsgeschwindigkeiten der meist vorkommenden hochmolekularen Fettsäuren auch nur annähernd gleich sein werden. Spaeth's Versuche, zu gleichem Zweck angestellt, sind nicht entscheidend, da bei der Alkohollöslichkeit der Di- und Monoglyceride diese letzteren durch Spaeth's Methode der Trennung durch Alkohol als Fettsäuren angesehen wurden.

Dass zwischen Säurezahl, Jodzahl und mittlerem Molekulargewicht bei der Oxydation eines ölsäurehaltigen Fettes ein Verband bestehen muss, wie Spaeth zuerst mittheilte, wird deutlich, wenn man sich die von Fittig[2]) mit Bezug auf die Oxydation der ungesättigten Säuren festgestellten Thatsachen vergegenwärtigt.

Entsteht z. B. aus Oelsäure durch Sauerstoff und Wasser Dioxystearinsäure, so bleibt die Säurezahl fast dieselbe; die Aenderung wird nur durch Erhöhung des Molekulargewichts hervorgebracht, während die Jodzahl um ca. 90 abnimmt.

Bildung innerer Anhydride (Oxylactone) aus den Dioxysäuren würde nur die Säurezahl beeinflussen, könnte aber andrerseits Ursache werden, dass solche Oelsäuren bei längerem Kochen mit Kalilauge allmählich steigende Säurezahlen geben. Diese Thatsache wurde durch Fahrion[3]) an einer älteren

[1]) Thum, Zeitschr. angew. Chem. 1890, 482.
[2]) Fittig, Ber. 1894, 2658.
[3]) Fahrion, Chem. Ztg. 1893, 434.

Oelsäure beobachtet; und kann ich hinzufügen, dass die beim Erhitzen von Oxystearinsäure sich bildenden Anhydride und Anhydridsäuren[1]) durch alkoholische Kalilauge nur bei sehr langem Kochen in Oxystearinsäure zurück verwandelt werden. Werden Dioxysäuren durch Aufnahme weiteren Sauerstoffs gespalten, so wird das mittlere Mol.-Gew. bedeutend verändert, ebenso die Säurezahl, während die Jodzahl sich nur wenig ändert. Kommt hierzu noch die von Fahrion[2]) angenommene[3]) Polymerisation der Oelsäure, welche die Jodzahl sehr beeinflusst, während das durch Titration ermittelte Mol.-Gew. unverändert bleibt, so übersieht man leicht, dass bei gleichzeitigem Verlauf aller dieser Reactionen die Aufstellung eines einfachen Verhältnisses zwischen Säurezahl, Jodzahl und Mol.-Gew. vorläufig wohl unmöglich ist. Dass diese Verhältnisse bei Anwendung von Triolëin, welches dabei eine hydrolytische Spaltung erfährt, viel verwickelter werden, ist deutlich. Da dem Einfluss der letzteren auf die Säurezahländerung in den Versuchen von Spaeth keine Rechnung getragen ist, da ausserdem die Mol.-Gew. durch, streng genommen, unrichtige Formeln berechnet sind, so ist auf den von Spaeth gefundenen (?) Verband zwischen Säurezahl und Jodzahl nur geringes Gewicht zu legen.

In seinem ausgezeichneten Werke: Animal and vegetable fixed Oils, Fats, Butters etc., sagt C. R. Alder Whrigt[4]): ‚In all probability the formation of a free fatty acid and glycerol from a glyceride by hydrolytic action takes place in three stages, giviny rise to two kinds of intermediate products, diglycerides and monoglycerides respectively".

Durch vorstehende Untersuchung ist die Wahrscheinlichkeit zur Gewissheit geworden; und damit ist man genöthigt, die Folgen dieser Auffassung auch in ihrem vollen Umfange anzunehmen.

Mit Bezug auf das Ranzigwerden der Fette ergab sich die Thatsache, dass dasselbe hauptsächlich in einer schon mehrfach erörterten Spaltung besteht, begleitet durch Oxydations-

---

[1]) Geitel, Dies. Journ. [2] 1888. 37. 83.
[2]) Fahrion, Zeitschr. angew. Chem. 1892, 172.
[3]) Leider noch nicht direct erwiesene.
[4]) Animal . . . . . London 1894, S. 10.

erscheinungen; es kommt damit die von Berthelot zuerst aufgestellte Ansicht wieder zu voller Geltung.

Dass die in den Tabellen mitgetheilten Daten nur annähernd richtig sind, dessen bin ich mir wohl bewusst. Dieselben nach Möglichkeit durch Bestimmung von Verseifungsgeschwindigkeiten und ähnliche Arbeiten zu verbessern, behalte ich mir vor; doch würde es mir angenehm sein, wenn auch von anderer Seite Bestätigung, resp. Berichtigung derselben erfolgte.

Für die auf S. 430 aufgestellten drei Gleichungen ergeben sich unter Benutzung der schon eingeführten Bezeichnungen und einiger anderer leicht verständlicher [1]) die folgenden Differentialgleichungen, solange dieselben unabhängig von einander verlaufen:

$$\frac{dx}{dt} = {}_1k_1\,(e-x)\,(a-x) - {}_1k_2\,(e_1+x)\,(w+x),$$

$$\frac{dy}{dt} = {}_3k_1\,(e_1-x)\,(a-y) - {}_2k_2\,(e_2+y)\,(w+y),$$

$$\frac{dz}{dt} = {}_3k_1\,(e_2-z)\,(a-z) - {}_3k_2\,(e_3+z)\,(w+z),$$

Bei gleichzeitigem Verlauf der Reactionen und bei Anwendung von reinem Glycerin und reiner Säure gehen dieselben in die folgenden über:

$$\frac{dx}{dt} = {}_1k_1\,(e-x)\{a-(x+y+z)\} - {}_1k_2(x-y)(x+y+z) \qquad (15)$$

$$\frac{dy}{dt} = {}_2k_1\,(x-y)\{a-(x+y+z)\} - {}_2k_2(y-z)(x+y+z) \qquad (16)$$

$$\frac{dz}{dt} = {}_3k_1(y-z)\{a-(x+y+z)\} - {}_3k_2\,z\,.(x+y+z) \qquad (17)$$

deren allgemeine Auflösung die vollkommene Beschreibung des Reactionsverlaufes enthalten würde. Dieselbe ist leider, da über die darin vorkommenden Constanten wenig bekannt, bisher unmöglich.

---

[1]) a = Conc. der Säure, ${}_1k_1$, ${}_2k_1$, ${}_3k_1$ die Geschwindigkeitsconstanten für die Bildung von Mono-, Di- und Triglycerid aus Glycerin, Mono- und Diglycerid.

Begnügt man sich mit der Untersuchung der Bedingungen des Reactionsgleichgewichtes, indem man

$$\frac{dx}{dt}, \quad \frac{dy}{dt} \text{ und } \frac{dz}{dt} = 0$$

setzt, so erhält man:

$$_1k_1(e-x)\{a-(x+y+z)\} = {}_1k_2(x-y)(x+y+z) \quad (18)$$

$$_2k_1(x-y)\{a-(x+y+z)\} = {}_2k_2(y-z)(x+y+z) \quad (19)$$

$$_3k_1(y-z)\{a-(x+y+z)\} = {}_3k_2 \cdot z(x+y+z) \quad (20)$$

Auch hier bleiben die Verhältnisse dieselben, wenn man von räumlichen Concentrationen zu Gramm-Molekulargewichten übergeht.

Ersetzt man nun die Geschwindigkeitsconstanten durch die Gleichgewichtsconstanten und zwar

$$\frac{{}_1k_1}{{}_1k_2} = k_1, \quad \frac{{}_2k_1}{{}_2k_2} = k_2 \text{ und } \frac{{}_3k_1}{{}_3k_2} = k_3$$

und dividirt dann 18 durch 19 und 18 durch 20, so ergiebt sich:

$$\frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{e-x}{x-y} = \frac{x-y}{y-z},$$

$$\frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{e-x}{y-z} = \frac{x-y}{z} \text{ und } \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{x-y}{y-z} = \frac{y-z}{z}.$$

Berücksichtigt man nun die etwas andere Bedeutung von x, y und z und das Verhältniss derselben, welches sich ergiebt, wenn man bedenkt, dass die Gleichgewichtszustände auch durch Katalyse der Triglyceride durch eine geeignete Menge Wasser erzielt werden können, so hat man Angaben genug, um über die Gleichheit oder Ungleichheit der Gleichgewichtsconstanten entscheiden zu können, um so mehr als in Menschutkin's Arbeiten Material genug zur Controle der Berechnungen gegeben ist.

Ueber diese hoffe ich in Kürze ausführlicher zu berichten.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. F. Sieverdink für die mir gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Gonda, 1896/97.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXV. Zur Kenntniss des Loretins;

von

Ad. Claus und S. Baumann.[1])

Ueber die unter dem Namen Loretin als Ersatz für das Jodoform in die medizinische Praxis eingeführte

m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure

liegt erst eine Publication[2]) vor, in welcher sich nur die Alkalisalze dieser Säure etwas eingehender beschrieben finden. Wir schliessen im Folgenden zunächst die analytischen Untersuchungen der Loretinsalze mit den alkalischen Erden an.

Neutrales Calcium-Loretinat,

$$(\overset{3.}{J}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3})_2.Ca + 2H_2O,$$

ist in Wasser, auch in warmem nur sehr wenig löslich und scheidet sich beim Versetzen der Lösung eines neutralen Alkalisalzes mit Chlorcalciumlösung als orangerother, schwerer, krystallinischer Niederschlag aus und dieses Salz bietet insofern ein besonderes Interesse, als es in dieser Form, als Niederschlag auf der Faser erzeugt, den wirksamen Bestandtheil der bekannten Loretingaze und der Loretinwatte bildet. — In grösseren wohlausgebildeten, wie es scheint rhombischen Säulen und Prismen von schöner feurigrother Farbe, die sich durch ausgesprochenen Trichroïsmus charakterisiren, erhält man das Salz, wenn man verdünnte, etwa $1—1^1/_2\,\%$ enthaltende, wässrige Lösungen des Natronsalzes mit einer alkoholischen nahezu gesättigten Chlorcalciumlösung überschichtet und ruhig stehen lässt.

Die Krystalle verdanken ihre orangerothe Farbe dem Gehalt an 2 Mol. Wasser, das erst beim Erhitzen über 113°, vollständig zwischen 120° — 130° entweicht und mit dessen Verlust ein charakteristischer Farbenwechsel von Roth in Hell-

[1]) Sigismund Baumann, Inaug.-Dissert. Freib. i. B. 1895.

[2]) Ad. Claus, Archiv für Pharm. 1893.

gelb verbunden ist. Das bei 130° getrocknete Salz ist ausserordentlich hygroskopisch und nimmt sein Krystallwasser auch aus Luft mit geringem Feuchtigkeitsgehalt vollkommen wieder auf, womit natürlich die Rückkehr der orangerothen Farbe verbunden ist.

Als besonders charakteristisch ist hervorzuheben, dass die im Exsiccator über Schwefelsäure zu constantem Gewicht getrockneten Krystalle beim Erhitzen auf 100° regelmässig schon einen Gewichtsverlust erleiden, ohne dabei jedoch irgend eine Veränderung ihrer orangerothen Farbe zu zeigen. Und zwar ergab sich dieser Gewichtsverlust bei einer ganzen Reihe verschiedener Bestimmungen mit ebenso regelmässiger Constanz zu 0,72% des Gesammtgewichts, was, auf die in der Ueberschrift vorangeschriebene Formel mit 2 Mol. Krystallwasser berechnet, einem weiteren Gehalt von genau $^1/_3$ Mol. Wasser entspricht.

Wird das bei 100° zu constantem Gewicht scharf getrocknete Salz dann durch Erhitzen bis 130° vollkommen entwässert, so entspricht erst der nun hierbei unter Eintreten der erwähnten charakteristischen Farbenveränderung zwischen 100° und 130° erfolgende Gewichtsverlust genau dem Gehalt von 2 Mol. Wasser, denn:

	Berechnet für $(C_9H_5JNSO_4)_2.Ca+2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	4,63%	4,61%—4,63%—4,64%,

während sich, wie gesagt, der gefundene Gesammtverlust des exsiccatortrockenen Salzes im Durchschnitt zu 5,33% stellt, also recht genau einem Gehalt von $2^1/_3$ Mol. Wasser entspricht, wie folgende Zahlen ergeben:

	Berechnet für $(C_9H_5JNSO_4)_2.Ca+2^1/_3H_2O$:	Gefunden:
$2^1/_3H_2O$	5,36	5,30%—5,36%—5,33%.

Hat übrigens die Annahme, dass diese verhältnissmässig so geringe Menge schon bei 100° und ohne Farbenänderung entweichenden Wassers eine zufällige, etwa auf eine mechanisch von den Krystall-Lamellen eingeschlossenen Gehalt an Mutterlauge zurückzuführen sein möchte, schon deshalb recht wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil sowohl bei kleinen, wie bei grösseren Krystallen und auch im gepulverten Zustand immer die constant gleichgrosse Menge gefunden wurde, so wird diese Vermuthung direct durch die interessante

Beobachtung geradezu ausgeschlossen, dass das bei 130° entwässerte Salz, wenn es Gelegenheit hat, sein Krystallwasser wieder aufzunehmen, auch genau wieder die dem Gesammtverlust entsprechende Menge bindet und einerlei, ob es sich in relativ trockner, oder in feuchterer Luft befindet, schliesslich immer wieder um 5,3% an Gewicht zunimmt.

Auch durch längeres Erhitzen auf 160° verliert die bei 130° getrocknete Substanz nichts mehr an Gewicht und das so getrocknete Präparat ergab bei der Calcium-Bestimmung das folgende Resultat:

	Berechnet für $(C_9H_5JNSO_4)_2.Ca$:	Gefunden:
Ca	5,38	5,32%;

während für das bei 100° getrocknete, noch rothe Salz die Basenbestimmung zu folgendem Ergebniss führte:

	Berechnet für $(C_9H_5JNSO_4)_2.Ca + 2H_2O$:	Gefunden:
Ca	5,14	5,11%.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. ist das Salz unlöslich. Während die wässrige Lösung gegen directes Sonnenlicht und gegen Temperaturen über 60°—70° von charakteristischer Empfindlichkeit ist, die sich in einer langsamen, aber solange die Einwirkung dauert, stetigen Jodentwicklung zu erkennen giebt, zeigt die Substanz im festen trocknen Zustand eine ebenso bemerkenswerthe Beständigkeit nicht nur gegen die Wirkung der Sonnenstrahlen, sondern auch gegen verhältnissmässig sehr hohe Temperatur, insofern sie, ohne eine weitere Veränderung (als den Verlust des Krystallwassers) zu erleiden, über 180° erhitzt werden kann und erst beim Steigern der Temperatur auf 230°—240° der Zersetzung unter lebhafter Entwicklung von Joddämpfen anheimfällt.

Uebrigens genügt die, wie hervorgehoben, so sehr geringe Löslichkeit des neutralen Calcium-Loretinates in Wasser (bei mittlerer Temperatur noch nicht 1:1000) doch vollkommen, um der mit ihm imprägnirten Gaze und Watte die Eigenschaft von hervorragend antiseptisch wirkenden Verbandstoffen zu verleihen. Und vielleicht ist für den anerkannt hohen Werth dieses Verbandmaterials gerade die geringe Löslichkeit der wirksamen Substanz und der dadurch bedingte langsame Verbrauch derselben von nicht geringerer Bedeutung, wie die Art,

in welcher dieselbe durch Erzeugung als Niederschlag auf der Faser fixirt ist, und wie ihre Fähigkeit, die jedenfalls sicherste Sterilisirung durch Erhitzen auf 180° zuzulassen.

Basisches Calcium-Loretinat, $\overset{3.}{J}.\overset{2.}{O}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3}$ (Ca).

Werden recht verdünnte warme Lösungen von basischem Alkali-Loretinat mit Chlorcalciumlösung versetzt, so entsteht nicht sofort ein Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit scheidet sich das in kaltem Wasser so gut wie unlösliche basische Kalksalz in Form feiner, crèmefarbener Nadeln ab, die sich beim Filtriren zu einem dichten, papierblattartigen Filz zusammenpressen. Das lufttrockne Salz zerreibt sich zu einem ausserordentlich zarten, weichen Pulver (unfühlbaren feinsten Puder) und erleidet weder im Exsiccator noch beim Erhitztwerden auf 130° einen Gewichtsverlust, ist also wasserfrei. Ueberhaupt wird es erst durch Steigern der Temperatur auf etwa 300° zur Zersetzung gebracht, der es dann allerdings unter lebhafter Entwicklung von Joddämpfen anheimfällt.

Andererseits wirkt schon Kohlensäure namentlich auf das feuchte Salz zerlegend ein, indem sie ihm den auf das Phenolhydroxyl kommenden Theil seines Kalkgehaltes entzieht. Und so kann es dann beim Auswaschen des basischen Salzes in nicht kohlensäurefreier Atmosphäre kommen, dass das ablaufende Waschwasser, das sich bereits ganz farblos und reactionsfrei gezeigt hatte, plötzlich wieder mit gelber Farbe erscheint, die von gelöstem neutralem Calcium-Loretinat herrührt, das unter dem Einfluss von Kohlensäure entstanden ist.

Die Metallbestimmung der lufttrocknen Verbindung ergab:

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4Ca$:	Gefunden:
Ca	10,28	10,26 %.

Neutrales Strontium-Loretinat,

$(\overset{3.}{J}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3})_2.Sr + H_2O$,

ist der entsprechenden Calciumverbindung im äusseren Aussehen, wie in den meisten Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich. Als Hauptunterschied ist hervorzuheben, dass die

orangerothen, prismatischen Kryställchen des Strontium-Loretinats nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten und in Wasser auch merklich löslicher sind, als die Krystalle des Calciumsalzes. Im Uebrigen zeigen sie den gleichen Pleochroïsmus, wie letztere und den gleichen Farbenumschlag in Orangegelb beim Verlust ihres Krystallwassers, was beides gleichfalls erst beim Erhitzen über 100° erfolgt. Auch nimmt das entwässerte Strontiumsalz gleichfalls unter Rückkehr der rothen Farbe mit Begierde sein Krystallwasser wieder auf und erleidet bei fortgesetztem Erhitzen erst gegen 280° die charakteristische Zersetzung unter Entwicklung dicker Jodämpfe.

Die Resultate der analytischen Bestimmungen sind folgende:

	Berechnet für $(C_9H_5JNSO_4)_2.Sr+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,23	2,16 %
Sr	10,8	10,90 „ .
	Für das entwässerte Salz:	
Sr	11,10	11,17 % .

Das basische Strontium-Loretinat zeigt sich der Calciumverbindung in jeder Hinsicht durchaus gleich: Feine helle Nädelchen, die auch in heissem Wasser kaum löslich sind, kein Krystallwasser enthalten, und beim Erhitzen erst gegen 300° unter Jodausscheidung Zersetzung erleiden.

Neutrales Baryum-Loretinat,

$$(\overset{3.}{J}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3})_2.Ba + 2^1/_2H_2O,$$

zeigt sich schon äusserlich von den beiden beschriebenen Salzen unverkennbar verschieden. In Wasser ist es bedeutend leichter löslich, als jene, und krystallisirt in langen, dünnen, seideglänzenden, orangerothen Nadeln, die meist von einem Punkte aus zu charakterischen Büscheln vereinigt sind. Sie geben ihr Krystallwasser nicht im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen über 100°, vollständig erst über 130° ab, zeigen aber dabei keine so augenfällige Farbenänderung, wie sie für die neutralen Calcium- und Strontium-Loretinate charakteristisch ist. — Im Uebrigen erleiden die trocknen Krystalle durch Erhitzen auch erst bei einer 300° übersteigenden Temperatur Zersetzung unter Entbindung von Joddämpfen.

Für die Wasserbestimmung liess sich erst beim Erhitzen

auf 160° constantes Gewicht erzielen; die erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Berechnet für $(C_9H_5JNSO_4)_2.Ba+2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
$2^1/_2H_2O$	5,11	5,11 %
Ba	15,5	15,5 „.
	Für das entwässerte Salz:	**Getrocknet bei 160°:**
Ba	16,38	16,31 %.

Basisches Baryum-Loretinat, $J.O.C_9H_4N.SO_3+H_2O$, (Ba)

bildet kleine, feine, äusserst zarte Nädelchen von grünlich gelber Farbe, die sich den Krystallen der beiden beschriebenen basischen Erdalkali-Salze gegenüber durch ihren Krystallwassergehalt auszeichnen. — Dazu ist zu bemerken, dass das im Exsiccator zum constanten Gewicht getrocknete Salz beim Erhitzen im Trockenschrank auf 100° regelmässig einen Gewichtsverlust von 0,4 %– 0,6 % erleidet, dann aber erst die in der vorstehenden Formel ausgedrückte Zusammensetzung hat und die dem einen Mol. Krystallwasser entsprechende Gewichtsabnahme erst bei weiter gesteigerter Temperatur und volle Gewichtsconstanz endlich erst bei 210° erreichen lässt. — Für die bei 100° unter Gewichtsabnahme von 0,44 % getrocknete Substanz ergaben die weiteren Bestimmungen folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4Ba+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,58	3,57 % (bei 210°)
Ba	27,17	27,16 „.

In Wasser ist das basische Barytsalz im Verhältniss zu den analogen Kalk- und Strontian-Verbindungen merklicher löslich (etwa 0,8 : 1000), doch lässt die schwach aber deutlich gelb gefärbte Lösung auch bei längerem Erwärmen eine Jodabscheidung durch die Stärkereaction nicht constatiren, während das neutrale Baryum-Loretinat unter entsprechenden Verhältnissen sehr deutlich die Reaction von freiem Jod erkennen lässt. — Im trocknen Zustand erleidet auch das basische Baryumsalz die Zersetzung unter Jodabscheidung beim Erhitzen erst, wenn die Temperatur 300° übersteigt.

Neutrales Magnesium-Loretinat,

$$(\overset{3.}{J}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3})_2Mg + 7H_2O.$$

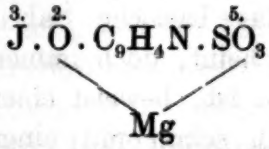
Dieses Salz kann nicht, wie die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen, auf dem Weg der doppelten Umsetzung dargestellt werden, denn es ist in Wasser leicht löslich, und beim Versetzen z. B. der Lösung von neutralem Natrium-Loretinat mit der äquivalenten Menge von Chlormagnesium entsteht ein Gemisch von Magnesium-Loretinat, dem Doppelsalz Chlormagnesium-Chlornatrium und von unverändertem Natrium-Loretinat, aus dem durch fractionirte Krystallisation das erste Salz nicht zu gewinnen ist. Aber auch auf andere Weise ist es nicht leicht, das neutrale Magnesium-Loretinat im reinen Zustand zu erhalten, und wir möchten bezweifeln, ob uns dieses bis jetzt überhaupt gelungen ist. Denn wenn man Loretin, mit etwa 40° warmem Wasser angerührt, mit Magnesiumcarbonat neutralisirt, so erhält man stets auch basisches Magnesium-Loretinat mit in die Lösung und aus dieser krystallisiren, trotzdem das basische Salz in Wasser viel schwerer löslich zu sein scheint, doch immer beide Salze zusammen aus. Dass dem so ist, beweist einerseits der directe Augenschein, insofern man schon mit einer mässigen Vergrösserung deutlich die zweierlei Krystalle zu unterscheiden vermag, — das ergiebt sich aber andererseits ebenso zweifellos aus den Resultaten der verschiedenen Magnesiumbestimmungen, bei denen, auch nachdem mechanisch die Krystalle des basischen Salzes durch Abkratzen etc. so viel wie möglich entfernt waren, immer noch (dem berechneten Gehalt von 3,3% Mg gegenüber) ein Zuviel von 0,3%—0,7% Mg gefunden wurde. — Wir haben schliesslich auf weitere zeitraubende Versuche, das neutrale Salz im reinen Zustand zu isoliren, verzichtet, zumal wir auch so dasselbe in seinen Haupteigenschaften und seinem ganzen Verhalten genügend charakterisiren können, und ebenso unterlassen wir es, für die verschiedenen Analysenergebnisse, die sämmtlich in dem angegebenen Sinn ungenau ausfallen mussten, im Einzelnen die speciellen Zahlen aufzuführen.

Das neutrale Magnesium-Loretinat ist in Wasser sehr leicht löslich, so dass es erst aus stark concentrirten Lösungen

zu krystallisiren beginnt. Das Concentriren kann aber nur durch Eindunsten der wässrigen Lösung im Exsiccator geschehen, und auch da tritt, wenn nicht mit der gehörigen Vorsicht verfahren wird, leicht Zersetzung unter Jodabscheidung ein, eine Zersetzung, die namentlich beim Erhitzen der Lösung bald (je nach der Concentration schon unter 60°) und ebenso unter dem Einfluss des directen Sonnenlichts sofort erfolgt.

Aus den genügend concentrirten Lösungen krystallisirt das Salz in lachsfarbenen, undurchsichtigen, meist schön ausgebildeten platten Prismen aus, die 7 Mol. Krystallwasser enthalten. Indess auch die Entwässerung ist mit gewisser Vorsicht auszuführen, da das trockne Salz nicht die Beständigkeit der analogen Verbindungen zeigt, sondern bereits gegen 150° der Zersetzung unter Entwicklung von Joddämpfen anheimfällt.

Das basische Magnesium-Loretinat,



ist im Ganzen wieder leichter, auch durch doppelte Umsetzung der basischen Alkali-Loretinate mit gelösten Magnesiumsalzen, rein darzustellen. Da es in Wasser viel schwerer löslich ist, als die zugleich entstehenden Doppelsalze, so kann es durch Krystallisation von diesen vollkommen getrennt werden. — Im Uebrigen zeigt es sich sowohl in der wässrigen Lösung, wie auch im trocknen, festen Zustand beim Erhitzen von weit grösserer Beständigkeit, wie die neutrale Magnesiumverbindung. Es bildet durchsichtige, glänzende, hellgelbe Kryställchen (Combination von Prismen und Domen) mit deutlichem Pleochroïsmus, die 5 Mol. Wasser enthalten.

Die bei 130° entwässerte Substanz ergab bei der Basenbestimmung:

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4.Mg$:	Gefunden:
Mg	6,46	6,42 %.

Zersetzung des Loretins und seiner Salze in wässriger Lösung.

Wenn man bisher allgemein anzunehmen pflegte, dass die antiseptische Wirkung organischer Jodpräparate, so speciell des Jodoforms, allein auf der Abspaltung von Jod an der Applicationsstelle beruhe, also geradezu nichts anderes als die Wirkung von freiem Jod sei, dass demnach diese Jodverbindungen als Heilmittel eigentlich nur die Bedeutung von Jodquellen, von bequemen Reservoirs haben, denen langsam und event. nach Bedarf(?) für längere Zeit freies Jod in statu nascendi entnommen wird, so trifft eine derartige Auffassung für die therapeutische Bedeutung des Loretins und seiner Derivate in keiner Hinsicht zu. — Geht das zunächst einmal schon unabweisbar aus der Thatsache hervor, dass in der nunmehr nahezu fünfjährigen, ausgedehnten Anwendung von Loretinpräparaten in der medizinischen Praxis niemals irgend eine, diese Annahme direct oder indirect bestätigende Erscheinung (wie namentlich das Auftreten der charakteristischen ekzematösen Hautaffectionen) hat beobachtet werden können, und dass überhaupt auch bei der umfassendsten Verwendung des Loretins in der Wundbehandlung sich niemals im Harn Jod (sei es in welcher Verbindung immer) vorfindet, — so ergiebt sich die gleiche Schlussfolgerung nicht minder schlagend aus der Erfahrung, dass sich das Loretin gerade im Gegentheil gegen derartige unliebsame Nebenerscheinungen, wie sie sich als Folgen der Jodabscheidung, z. B. mit Vorliebe bei der Jodoformbehandlung einstellen, als zuverlässigstes Heilmittel in überraschender Weise bewährt hat. Zu der Kategorie von Jodpräparaten, welche ihre therapeutische Anwendung als Antiseptika der langsamen Entwicklung von freiem Jod zu verdanken haben, kann danach selbstverständlich das Loretin nicht gehören, vielmehr muss seine und seiner Derivate antiseptische Wirksamkeit auf einer anderen Umsetzung mit den septischen Substanzen beruhen, bei welcher die letzteren unschädlich gemacht werden, ohne dass eine Abscheidung von freiem Jod zu Stande kommt.

Damit steht denn auch die schon verschiedentlich hervorgehobene und für organische Jodverbindungen geradezu auffallende

Beständigkeit in vollster Harmonie, welche die Loretinpräparate in festem Zustand allgemein nicht nur chemischen Einflüssen gegenüber, sondern auch gegen höhere Temperatur zeigen (so kann z. B. Loretin aus heisser, concentrirter Schwefelsäure umkrystallisirt werden, und zur Zersetzung unter Entwicklung von Jod bedarf es für die meisten trocknen Loretinpräparate des Erhitzens über 200°). — Und auch die schon wiederholt erwähnte, charakteristische Reaction des Loretins und seiner Salze, in wässriger Lösung schon unter dem Einfluss des Sonnenlichts oder einer etwa 60° übersteigenden Temperatur Zersetzung zu erleiden, welche mit der Abscheidung von freiem Jod verbunden ist, bildet zu dieser Auffassung in keiner Hinsicht einen Widerspruch. — Denn abgesehen davon, dass die, diese Zersetzung bedingenden Umstände (nämlich directes Sonnenlicht oder eine 60° erreichende Temperatur), bei der antiseptischen Wundbehandlung mit Loretinpräparaten praktisch wohl so gut wie immer ausgeschlossen sind, handelt es sich bei dieser Zersetzungsreaction überhaupt gar nicht um eine einfache unmittelbare Jodabscheidung, wie sie sonst bei organischen Jodverbindungen ja wohl häufig leicht erfolgt. Vielmehr besteht der primäre Vorgang bei dieser Reaction der Loretinverbindungen, wie die genauere Untersuchung zweifellos erkennen lässt, in der einfachen Umsetzung eines Wassermoleküls mit dem Jodatom, bei welcher das letztere, natürlich unter Bildung von Jodwasserstoff, gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Als primäres Produkt der Zersetzung tritt demnach Jodwasserstoff auf, so dass, wenn dieser bei seiner Entstehung sofort als solcher auf irgend eine Weise in Bindung gebracht oder sonstwie entfernt wird, freies Jod überhaupt gar nicht zur Bildung kommt. Erst dadurch, dass der Jodwasserstoff Gelegenheit hat, mit unzersetzten Molekülen der Jodverbindung in weitere Umsetzung zu treten, wird unter Substitution des Jodgehalts des Loretins durch Wasserstoff, also erst durch eine secundäre Reaction, das Auftreten von freiem Jod hervorgerufen. — Für die antiseptische Wirkung bei der Wundbehandlung mit Loretin dürfte eine ähnliche Umsetzung zwischen der in Zersetzung befindlichen septischen Substanz und dem Jodgehalt des Loretins jedoch ohne Bildung von Jodwasserstoff wenigstens so, dass keinen Falls freies Jod zur Entstehung

kommen kann, anzunehmen sein, wenn man nicht geradezu voraussetzen will, dass das Loretinmolekül als Ganzes den Stoff der Sepsis direct in eine unschädliche Verbindung überführt. Haben die genaueren eingehenden Untersuchungen bis jetzt auch eine Entscheidung dieser Alternative noch nicht erreichen lassen, so steht so viel jedenfalls sicher fest, dass sich bei der äusseren Wundbehandlung auch nach der Anwendung noch so grosser Mengen Loretin niemals Jod, weder in Form von Jodkalium noch in Form einer organischen Jodverbindung vorfindet: ein Umstand, der nicht nur die Abscheidung von freiem Jod, sondern nicht minder auch die von Jodwasserstoff bei der antiseptischen Wundwirkung ausschliesst.

Was die Jodentwicklung in wässriger Lösung unter der Einwirkung des directen Sonnenlichts oder erhöhter Temperatur anbetrifft, so erfolgt dieselbe im Allgemeinen wohl um so leichter, je grössere Löslichkeit in Wasser das betreffende Loretinpräparat besitzt. Auch bei verhältnissmässig recht geringen Mengen lässt sich das freiwerdende Jod bald nicht nur durch die bläuende Reaction auf Stärkepapier, sondern auch durch den Geruch deutlich und sicher erkennen und ebenso macht sich dabei auch in ganz verdünnten Lösungen der Farbenumschlag von Hellgelb oder Orange in ein dunkleres, mehr bräunliches Roth deutlich bemerkbar. — Indessen erfolgt diese Zersetzung doch immerhin nur langsam und nach und nach, und man kann eine kochend heiss gesättigte Lösung schon längere Zeit im Sieden erhalten, ehe alles Loretin verändert ist. Desgleichen erstreckt sich, wie wir vielfach durch besondere Versuche nachgewiesen haben, diese Jodabscheidung immer nur auf das in Lösung befindliche Loretin, und wenn man z. B. einige Decigramme desselben mit 30—40 Ccm. destillirten Wassers übergiesst und in einem mit Papier lose bedeckten Glas in die Sonne stellt, so kann man viele Stunden lang die Jodentwicklung verfolgen, die beim Entfernen des Gefässes aus der Sonne aufhört, um, solange noch ungelöstes Loretinpulver vorhanden ist, auch nach längeren Pausen beim Wiedereinstellen in das Sonnenlicht von Neuem wieder zu beginnen.

Ganz entsprechend sind die Erscheinungen, die man beim Kochen von Loretin mit einer zu seiner Auflösung auch in der Siedehitze unzureichenden Menge destillirten Wassers

beobachtet; und besonders hervorzuheben ist dabei vor Allem, dass, solange noch ungelöstes Loretin vorhanden ist, aus der kochend heiss filtrirten, lebhaft von freiem Jod riechenden und unter Umständen von den Zersetzungsprodukten bereits tiefbraun gefärbten Lösung beim Erkalten immer unverändertes Loretin auskrystallisirt: ein Beweis dafür, dass die besprochene Zersetzung nicht so schnell und nicht auf einmal durch die ganze Masse der in Lösung befindlichen Jodverbindung hindurch vor sich geht. — Andererseits aber ist es hiernach ebenso offenbar, dass diese Eigenschaft des Loretins, schon unter dem Einfluss des Sonnenlichtes und schon bei der Temperatur des siedenden Wassers Jod abzuscheiden, direct an die Form der wässrigen Lösung geknüpft ist, dass sie also wesentlich als eine Function der Löslichkeit in Wasser erscheint.

Zur Gewinnung derjenigen Derivate, welche aus dieser Zersetzung des Loretins bei der Jodentwicklung hervorgehen, haben wir nach mancherlei Vorversuchen zunächst einmal das Natriumsalz zum Ausgangspunkt gewählt, hauptsächlich aus dem Grunde, weil dieses Salz, das fabrikmässig im Grossen dargestellt wird, zugleich als eins der in Wasser am leichtesten löslichen Loretinpräparate das bequemste Material repräsentirt, aus dem sich in nicht zu langer Zeit die genügende Menge der zur Untersuchung geeigneten Zersetzungsprodukte beschaffen lässt. — So einfach nämlich, wie es in der oben gegebenen Interpretation theoretisch zum Ausdruck gebracht ist, spielt sich der mit der Jodentwicklung verknüpfte Vorgang der Umsetzung doch nicht ab. Allerdings wird zunächst aus der Einwirkung des Wassers auf den Jodgehalt des Loretins aus diesem nach der folgenden Gleichung:

$$\overset{3.}{J}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3}H + H_2O = \overset{3.}{OH}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3}H + HJ,$$

die 3-2-Dioxychinolin-5-sulfonsäure entstehen; indem aber der hierbei primär gebildete Jodwasserstoff mit noch nicht dieser Umsetzung anheimgefallenem, noch unverändertem Loretin nach folgender Gleichung:

$$\overset{3.}{J}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3}H + HJ = J_2 + \overset{3.}{H}.\overset{2.}{OH}.C_9H_4N.\overset{5.}{SO_3}H,$$

in Wechselwirkung tritt unter Bildung von o-Oxychinolin-anasulfonsäure und freiem Jod, gelangt wiederum ein Theil dieses

letzteren, secundär entstandenen Jodes in tertiärer Reaction zu einer weiteren zersetzenden Einwirkung auf die primär erzeugte Dioxychinolinsulfonsäure, und zwar nicht allein unter Abspaltung von Schwefelsäure, sondern, wie es scheint, unter Hervorrufung einer tiefergehenden Veränderung des Moleküls, welcher die weiter unten erwähnten, noch nicht näher untersuchten und zur Untersuchung auch kaum einladenden, unkrystallisirbaren, syrupösen Substanzen entstammen. Zugleich aber zeigt sich die erwähnte 2-3-Dioxychinolin-ana-sulfonsäure — und das kann gemäss ihrer Zusammensetzung eigentlich kaum überraschen, — schon an und für sich so wenig beständig, dass es uns bisher überhaupt nicht geglückt ist, sie als solche zu isoliren, — und dass es nur, wenn der ganze Entjodungsprocess einerseits rasch genug, andererseits aber doch auch nicht zu heftig und stürmisch ausgeführt wird, sondern einen ruhigen, aber in gewissem Sinne doch flotten Verlauf nimmt, gelingt, die tiefergehende Zersetzung wenigstens für einen Theil der Dioxychinolinsulfonsäure zu vermeiden, und eine ihr noch so nahe stehende Verbindung zu gewinnen, dass aus dieser letzteren, auf Grund ihrer Zusammensetzung wie ihres ganzen Verhaltens, wenigstens das intermediäre Entstehen dieser Dioxyverbindung als primär gebildeten Produktes mit vollster Bestimmtheit hervorgeht. Mit diesen Verhältnissen hängt es dann wohl auch zweifellos zusammen, dass sich das freie Loretin von vornherein schon wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser zur Darstellung der zunächst entstehenben Umsetzungsprodukte nicht geeignet zeigte, dass sich dagegen das Natriumsalz, das, in Wasser ja vielemal leichter löslich, in viel concentrirterer Lösung zu verarbeiten und daher viel schneller zur Umsetzung zu bringen ist, als das passende Ausgangsmaterial für diese ersten grundlegenden Studien erwies. Wir haben daher für die folgenden Untersuchungen und für die Gewinnung der zu ihnen dienenden Substanzen die Reaction bisher nur mit dem Natriumloretinat[1]) ausgeführt. Der Verlauf derselben war im Allgemeinen der folgende:

---

[1]) Die Versuche über die Zersetzung des Loretins, sowie des Ammoniumloretinates in kochender wässriger Lösung und im Sonnenlicht habe ich neuerdings in Gemeinschaft mit Herrn Würzler wieder auf-

20 Grm. neutrales Loretinnatrium werden in etwa 1 Lit. kochenden Wassers in einem offenen Kolben gelöst und diese Lösung zuerst einige Stunden lang im Dampfbad für sich, und dann erst unter Einleitung eines kräftigen Dampfstromes, oder auch von vornherein unter Einleiten des Dampfstromes so lange gekocht, bis sich der ausströmende Dampf vollständig frei von Jod erweist. — Je nach den Umständen ist, um dieses Ende der Jodentwicklung zu erreichen, verschieden lange Zeit erforderlich, und im Allgemeinen erscheint auch die Ausbeute an den gewünschten Umsetzungsprodukten je nachdem als eine recht wechselnde, ohne dass sich doch bisher ein bestimmtes constantes Verhältniss zwischen der letzteren und der Dauer der Umsetzung hätte heraus finden lassen. — Durch fractionirtes Krystallisirenlassen der unter allen Umständen stark sauer reagirenden Reactionsflüssigkeit erhält man wesentlich zwei, gleichfalls sauer reagirende, krystallinische Produkte, die in schönen, deutlichen Formen als die zuerst ausfallenden Fractionen zum Theil mit einander gemischt, zum Theil auch mehr oder weniger getrennt auftreten, während nach wiederholt fortgesetzter Concentration der jeweils gebliebenen Mutterlauge diese schliesslich eine dunkelrothe, in Wasser leicht lösliche, gallertartige Masse liefert, von deren Untersuchung wir, wie gesagt, bisher abgesehen haben.

Von den beiden krystallinischen Produkten, welche aus dem Entjodungsprocess hervorgehen, ist die schwerer lösliche, also zuerst sich ausscheidende Substanz zu einem guten Theil verhältnissmässig leicht auf diesem einfachen Wege rein zu isoliren. Sie bildet beim schnellen Auskrystallisiren feine,

---

genommen, und ebenso werden die unkrystallinischen, aus den tiefergehenden Zersetzungen stammenden Produkte eingehender studirt.

Bei Versuchen, aus dem Loretin durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Sulfongruppe abzuspalten und so zum m-Jod-o-oxychinolin zu gelangen, habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Seybel neuerdings gefunden, dass diese Umsetzung mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration, wenn man beim Kochen für vollständigen Lichtabschluss sorgt, allerdings für einen kleinen Theil des in Reaction gebrachten Loretins gelingt, dass dabei aber immer für den grössten Theil des Loretins zugleich Spaltung in m-ana-Dijod-o-oxychinolin und o-Oxychinolin erfolgt: eine Reaction, die sich als Methode zur Darstellung des Dijod-o-oxychinolins vortrefflich eignet; auch darauf komme ich nächstens eingehender zurück. Cl.

nahezu farblose Nadeln, lässt aber in den grösseren Formen, wie sie beim langsameren Krystallisiren als glasglänzende, prismatische Säulen auftreten, deutlich eine gelbe Färbung als charakteristisch erkennen. Diese Krystalle sind vollkommen aschenfrei, — einen eigentlichen Schmelzpunkt zeigen sie nicht, — nachdem sie beim Erhitzen zunächst über 100° Wasser abgegeben haben, beginnen sie allerdings gegen 280° sich allmählich zu verflüssigen, aber unverkennbar unter bereits eingetretener tieferer Zersetzung, die dann beim weiteren Steigern der Temperatur über 300° unter lebhaftem Aufschäumen in eine vollständige Verkohlung übergeht.

Die Identität dieses Produktes mit der

o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure

haben wir auf das bestimmteste festgestellt, und wenn uns im Anfang auch einige, mit den älteren Angaben von Claus[1]) und Posselt nicht ganz übereinstimmende Beobachtungen — wie (abgesehen von der Färbung) namentlich in Betreff der Löslichkeit und des Wassergehaltes, — an der Identität unseres Präparates mit dieser Säure Zweifel aufkommen lassen wollten, so haben doch die genaueren Bestimmungen, welche Dr. Baumann auch mit noch von der ersten Untersuchung herrührendem Material wiederholt ausgeführt hat, diese Zweifel vollkommen gehoben. Und in dieser Hinsicht seien den früheren Angaben die folgenden Ergänzungen hinzugefügt.

Die Bemerkung a. a. O. S. 33: „Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leichter löst sie sich in Alkohol, Essigsäure, verdünnter Salzsäure, unlöslich ist sie in Aether etc.“, ist zunächst dahin zu präcisiren: Nach dem Behandeln mit siedendem Wasser hinterliessen 160 Ccm. der klaren, heiss abgegossenen Lösung 3,12 Grm., also ca. 2% Säure. — Beim Erkalten dieser Lösung auf gewöhnliche Temperatur krystallisirt fast die ganze Menge wieder aus, so dass sich in der Mutterlauge bei etwa 12° nur noch 0,07% gelöst fanden. — Schlechtweg als „schwerlöslich in Wasser“ wird man hiernach die Säure richtiger Weise nicht bezeichnen können, denn ihre Löslichkeit in kochendem Wasser ist doch nahezu 30 Mal so gross wie die in kaltem Wasser. — Aehnlich steht es auch mit der

[1]) Dies. Journ. [2] 41. 32 ff.

Löslichkeit in Weingeist und verdünnten Säuren und die Angabe, „sie sei in diesen Lösungsmitteln leichter löslich als in Wasser", führt sich wohl darauf zurück, dass sich die betreffenden Beobachtungen jedenfalls auf diese Lösungsmittel in wärmerem Zustand gegenüber kaltem Wasser bezogen. — Das beste Lösungsmittel ist unzweifelhaft kochende, concentrirte Salzsäure (etwa 38 % HCl). Diese löst beträchtlichere Mengen der Säure auf und aus solchen Lösungen schiessen beim langsamen Erkalten die erwähnten grossen, glasglänzenden, gelben, säulenförmigen Krystalle an. — Ebenso wie die feinsten, farblosen Nädelchen enthalten alle diese Krystalle im frischhergestellten, lufttrocknem Zustand einen Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser, von denen sie das erste Mol. ebenso wohl im Exsiccator über Schwefelsäure, wie namentlich beim Trocknen bei 100° leicht verlieren, während das zweite Mol. vollständig erst beim Erhitzen auf 120° entweicht. — Mit frisch dargestellten, vorsichtig lufttrocken gemachten Krystallen wurden in verschiedenen Versuchen folgende Zahlen erhalten:

Erster Gewichtsverlust:	Gesammt-Gewichtsverlust:
1. Durch Trocknen bei 100° = 7,65 %	Nach erschöpfendem Trocknen bei 130° 13,87 %
2. do. = 7,41 %	13,85 %
3. do. = 7,41 %	13,80 %
4. Durch Trockn. i. Exsiccat. = 6,90 %	13,80 %

Berechnet aus der Formel: $C_9H_7NSO_4 + 2H_2O$:

für 1 Mol. H_2O: $H_2O = 6{,}9\,\%$

für 2 Mol. H_2O: $2H_2O = 13{,}79\,\%$.

Die bei 120° entwässerten Präparate entsprechen der wasserfreien Sulfonsäure (z. B. Schwefelgehalt: gefunden 14,42 %, berechnet 14,22 % S). Sie nehmen beim Liegen an nicht zu trockner Luft bald wieder Wasser, jedoch nur 1 Mol., auf (H_2O: gefunden 7,2 %, berechnet 7,4 %). Und damit übereinstimmend verlieren andererseits auch die frischdargestellten Krystalle beim Aufbewahren an gewöhnlicher Luft von ihren 2 Mol. Wasser allmählich einen Theil, jedoch kaum wohl, oder erst nach längerer Zeit und nur an sehr trockner Luft, ein ganzes Mol., so dass man in der Regel für nicht ganz frischhergestellte und nicht mit besonderer Vorsicht lufttrocken erhaltene Präparate einen Wassergehalt um etwa $1^1/_2$ Mol. findet. — Auf diese Beobachtung führt sich denn wohl auch

unsere frühere Angabe: „die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure enthalte nur ein, erst bei 120° vollständig entweichendes Molekül Krystallwasser", zurück. Sie bezieht sich eben auf die vorher im Exsiccator oder unter 100° im Trockenschrank bis zum constanten Gewicht getrocknete Säure.

In ebenso einfacher Weise erledigt sich auch der scheinbare Widerspruch unserer früheren Angabe: „das Natriumsalz krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten", gegenüber der von Baumann gefundenen Thatsache, dass das Natriumsalz der aus Loretin erhaltenen Säure beim Krystallisiren im Eisschrank grosse gelbe Prismen bildet, die durch 3 Mol. Wasser charakterisirt sind. Das Natriumsalz krystallisirt bei verschiedenen Temperaturen aus verschieden concentrirten Lösungen mit verschiedenem Krystallwassergehalt, beide Formen aber erleiden an der Luft bald Verwitterung und zerfallen unter Wasserverlust zu weissem Pulver.

Abgesehen von allen den angeführten analytischen u. s. w. Belegen aber ist die Identificirung der beschriebenen, aus den Entjodungsprodukten des Loretins isolirten Sulfonsäure als o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure über allen Zweifel dadurch bewiesen, dass sie einmal beim Behandeln mit Salpetersäure quantitativ in das m-ana-Dinitro-o-oxychinolin[1]) übergeht und dass sie andererseits beim Jodiren ebenso quantitativ wieder Loretin liefert.

Hinsichtlich der Frage, wie sich die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, resp. ihr Natriumsalz bei der Einwirkung von Jodwasserstoff in heisser, wässriger Lösung verhält, war schon vorher ein besonderer Versuch angestellt worden derart, dass in eine kochende, wässrige Lösung des reinen oxysulfonsauren Natriumsalzes ein Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure mittlerer Concentration zugetropft und die stark saure Lösung einige Zeit erhitzt wurde. Beim Erkalten krystallisirte die freie Oxysulfonsäure in prachtvollen Nadeln, und zwar schliesslich nahezu quantitativ die ganze, in Form des Natriumsalzes in Reaction gebrachte Menge aus. Die Jodwasserstoffsäure hat also dem Salz nur die Base entzogen, ohne auch nur

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 532ff.

spurenweise für das Phenolhydroxyl der Oxysulfonsäure eine Reduction zu bedingen.

Endlich haben wir noch einen weiteren Versuch zum directen Beweis für die Richtigkeit der von uns Eingangs gegebenen Interpretation mit Erfolg ausgeführt. — Denkt man sich nämlich die erste Reaction für eine beschränkte Anzahl von Loretinmolekülen in dem Sinne vor sich gegangen, dass sich bei der doppelten Umsetzung Jodwasserstoff primär gebildet, sich aber sofort mit noch unverändertem Loretin weiter umgesetzt hat unter Abscheidung von freiem Jod, — so wird, wenn dafür gesorgt ist, dass dieses freie Jod stets gleich im Moment seiner Entstehung wieder in Jodwasserstoff übergeführt wird, dieser letztere unverzüglich eine weitere Menge Loretin unter erneuter Jodabscheidung reduciren, und indem sich der gleiche Vorgang jedesmal mit der neugebildeten Menge Jod (die übrigens jedesmal verdoppelt wird) alsbald wiederholt, wird schliesslich nur noch die Reduction des Loretins in diesem Sinne stattfinden, und die primäre Jodwasserstoffbildung direct aus dem Loretin durch Umsetzung seines Jodgehaltes mit Wasser wird auf die wenigen, von vornherein zersetzten Loretinmoleküle beschränkt bleiben, welche den ganzen Process einleiteten. Mit anderen Worten, wenn man eine wässrige Lösung von Loretin oder von Loretinnatrium, nachdem durch Erhitzen die erste Umsetzung unter Jodabscheidung eingeleitet ist, mit der genügenden Menge amorphen Phosphors versetzt und nun forterhitzt, dann wird von jetzt an im Wesentlichen nur noch die einfache Reduction des Loretins zu o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure zur Geltung kommen und von Derivaten der Dioxychinolinsulfonsäure wird man unter diesen Versuchsbedingungen kaum nennenswerth mehr zu erwarten haben, als die bescheidenen Mengen, welche eben aus dem ersten Einführungsprocess der Reaction herrühren.

In der That haben diese Voraussetzungen durch das Experiment ihre vollkommenste Bestätigung erhalten. Aus 5 Grm. neutralen Natrium-Loretinats, deren Lösung in etwa 400 Ccm. Wasser zunächst durch Kochen zur beginnenden Zersetzung und Jodentwicklung gebracht und darauf, nach Zugabe von ca. 20 Grm. rothen Phosphors, noch etwa eine Stunde lang im lebhaften Kochen erhalten war, liessen sich auf dem Wege

der Krystallisation aus der im Ganzen nur schwach roth gefärbten Reactionsflüssigkeit ziemlich genau 3 Grm. reine krystallisirte o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure isoliren, während nach der theoretischen Berechnung die, 5 Grm. Loretin-Natrium entsprechende Menge genau 3,01 Grm. entjodete Oxysulfonsäure im wasserfreien Zustand, also etwa 3,2—3,4 Grm. krystallwasserhaltige Säure beträgt.

Weniger einfach und leicht, wie die vorstehend beschriebene Bestimmung der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, gestaltete sich die Isolirung und Definition des zweiten aus dem Natriumloretinat erhaltenen Umsetzungsproduktes, welches in Aggregaten von prachtvollen dunkelrothen Säulchen und Prismen auftritt. — Diese sind allerdings in Wasser, in heissem sowohl wie in kaltem, merklich leichter löslich, als die Krystalle der Oxysulfonsäure, — dennoch gelingt es nicht leicht, sie durch fractionirtes, auch noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren sicher frei von den gelben Kryställchen der letzteren zu erhalten. Als sich übrigens bei dem oft wiederholten Umkrystallisiren herausstellte, dass mit dem vielen Kochen und Eindampfen immer eine an und für sich wohl ganz geringfügige Zersetzung verbunden ist, die aber doch allmählich merkbare Verluste an den rothen Krystallen mit sich bringen kann, — und als wir bald darauf gar beobachteten, dass gerade wieder o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure aus dieser Zersetzung hervorgeht, da gaben wir natürlich die weiteren Isolirversuche in dieser Richtung auf. Das heisst, es wurden nur noch durch ein- oder zweimalige, vorsichtig ausgeführte Krystallisation die rothen Krystalle möglichst gut isolirt und dieses Material, in dem man immerhin die verunreinigenden gelben Krystalle erst mit der Loupe erkennen kann, für die weitere Untersuchung verwendet.

Dabei ergab sich zunächst, dass die stark sauer reagirende und in wässriger Lösung aus den Carbonaten lebhaft Kohlensäure austreibende Substanz doch zugleich auch ein Natriumsalz, also jedenfalls ein saures Salz einer mehrbasischen Säure ist.

Beim Erhitzen zeigen sich die rothen Krystalle im trocknen Zustand ausserordentlich beständig; bis 285° erhitzt, zeigen

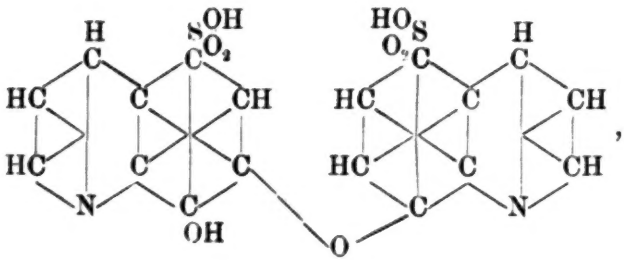
sie weder ein Flüssigwerden, noch sonst eine bemerkbare Veränderung und erst über 300° erleiden sie Zersetzung und Verkohlung. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterlassen sie natronhaltige Aschenreste. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure lösen sie sich leicht unter Entfärbung auf, ohne dass jedoch beim Verdünnen dieser Lösungen mit viel Wasser wieder eine Ausscheidung erfolgt. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure verwandeln sich die rothen Krystalle, ebenso wie beim Kochen mit verdünnterer Salpetersäure, n die gelben Krystalle von m-ana-Dinitro-o-oxychinolin. Und ebenso giebt die wässrige Lösung der rothen Krystalle mit Eisenchlorid die charakteristische, intensiv grüne Färbung — diese empfindliche Reaction aller o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure-Derivate.

Säuert man die wässrige Lösung des rothen Natriumsalzes mit verdünnten Mineralsäuren an, so schlägt die rothe Farbe in Strohgelb um, aber auch bei ganz concentrirten Lösungen tritt Ausscheidung der freigemachten Säure, die also in Wasser sehr leicht löslich ist, nicht ein. Die Säure selbst haben wir daher bis jetzt für die weitere Untersuchung nicht benutzen können, dagegen hat sich dazu eine andere Verbindung, nämlich das dem sauren Natriumsalz entsprechende Baryumsalz als ganz vorzüglich geeignet bewährt, das namentlich die Herstellung eines von jeder Spur o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure freien Analysenmateriales ohne Schwierigkeit gestattet.

Wir haben daher zunächst dieses Material benutzt, um die Zusammensetzung und den Charakter der den rothen Krystallen zu Grunde liegenden Säure festzustellen, und sind dabei zu dem verhältnissmässig einfachen Resultat gekommen, dass in der neuen Säure eine anhydrische Verbindung aus einem Molekül o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure und einem Molekül m-o-Dioxychinolin-ana-sulfonsäure vorliegt, derart, dass jedes der beiden Moleküle mit einem Phenolhydroxyl bei dieser Verätherung betheiligt ist. Es ergiebt sich also die Constitution einer dreiatomigen Disulfonsäure, für die nur das Eine noch zweifelhaft bleibt, welches von den beiden Phenolhydroxylen der m-o-Dioxychinolinsulfonsäure in die Verätherung nicht eingetreten ist und demnach

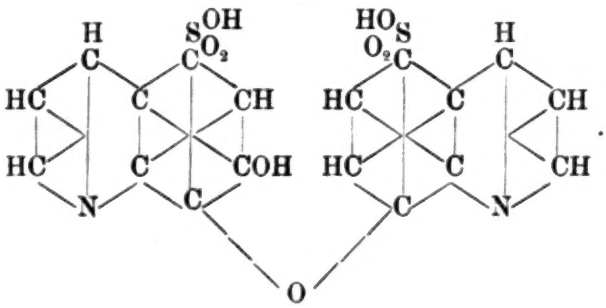
die Atomigkeit der Verbindung repräsentirt, entsprechend einem der beiden folgenden Formelbilder:

I.



oder

II.



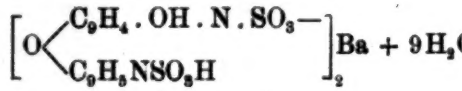
Von dieser Säure ist das rothe Natriumsalz, wie aus der Zusammensetzung der ihm entsprechenden Baryumverbindung hervorgeht, dasjenige saure Salz, in welchem eine der Sulfongruppen durch Natrium gesättigt ist.

Wird eine wässrige Lösung der rothen Krystalle mit Chlorbaryumsolution versetzt, so fällt auch noch bei grosser Verdünnung als leuchtend rother Niederschlag das Baryumsalz, das man in Gestalt von feurigrothen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhält, wenn man so stark verdünnte, heisse Lösungen des Natriumsalzes, dass nicht direct eine Ausscheidung durch Chlorbaryum erzeugt wird, nach Zugabe dieses Reagenzes langsam erkalten lässt.

Dieses rothe Baryumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, so dass nach dem Auskrystallisiren bei etwa 18° in den Mutterlaugen nur noch 0,13% enthalten sind. Die

Kryställchen enthalten Krystallwasser, von dem nicht ganz die Hälfte (etwa $^4/_9$) bei 100° entweicht, während die vollständige Entwässerung und constantes Gewicht erst beim Erhitzen auf 160°—165° erreicht wird. — Das so getrocknete Salz ist von tiefdunkelrother Farbe und erweist sich äusserst hygroskopisch, doch sind die genaueren Bestimmungen darüber, wie viel Wasser die trockne Substanz aus der Luft wieder aufzunehmen vermag, noch nicht beendigt.

Aus den analytischen Ergebnissen folgert sich die Zusammensetzung des rothen Baryumsalzes entsprechend der nachstehenden Formel:



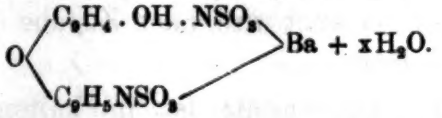
	Berechnet:	Gefunden:
$9H_2O$	13,57	(bei 165°) 13,67 %.

Für die wasserfreie Substanz:

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Ba	13,20	13,03	13,21	13,00 %
S	12,40	12,05 %	—	— .

Nach lange Zeit fortgesetztem Trocknen bei 100° hatten die Krystalle, für welche die oben aufgeführte Wasserbestimmung (bei 165°) gilt, im Ganzen 6,6% an Gewicht verloren, ohne jedoch ganz constantes Gewicht angenommen zu haben. Indessen hatten sich die Gewichtsverminderungen bei weiterem Trocknen bei 100° allmählich so minimal gestellt, dass eine Fortführung des Versuches in dieser Richtung keinen Zweck mehr haben konnte. Für einen Verlust von $4H_2O$ berechnet sich aus der oben gegebenen Formel mit $9H_2O$ eine Gewichtsabnahme von 6,05%.

Neutrales Baryumsalz:

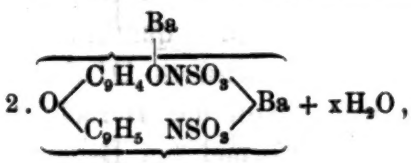


Trägt man in eine concentrirte Auflösung des rothen, sauren Baryumsalzes in siedendem Wasser Baryumcarbonat

ein, so entwickelt sich Kohlensäure, damit schlägt allgemach die rothe Farbe der Lösung über Orange in Gelb um und nach einigem Kochen mit überschüssigem Carbonat reagirt die gelbe Lösung vollkommen neutral. — Beim Erkalten der vom kohlensauren Baryt kochendheiss filtrirten Lösung fällt das neue Salz in kleinen, hellgelben, durchsichtigen Krystallblättchen aus, die in kaltem Wasser nur spurenweise löslich sind. Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 130° vollständig entweicht. Wir beschränken uns hier zunächst darauf, die Baryumbestimmung hervorzuheben, die auf das sicherste beweist, dass dieses gelbe Salz aus dem sauren rothen Salz einfach durch Neutralisation auch der zweiten Sulfongruppe durch Baryt entstanden ist.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2S_2O_8Ba$:	Gefunden:
Ba	23,50	23,76 %.

Das basische Baryumsalz:



endlich, in welchem auch noch das Phenolhydroxyl unserer dreiatomigen Disulfonsäure durch Baryum neutralisirt ist, wird leicht erhalten in der Weise, dass man die kochendheissen Lösungen des sauren (rothen) oder des neutralen (gelben) Baryumsalzes mit der je entsprechenden Menge frischbereiteter Barythydratlösung versetzt und dann, vor dem Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft geschützt, erkalten lässt. — Das neue Salz fällt dann als ein schwerer krystallinischer Niederschlag von hellgrünlich-gelber Farbe aus, der in kaltem Wasser so gut wie ganz unlöslich ist. — Das Salz enthält Wasser, das es beim Erhitzen auf 130° sicher abgiebt. Das trockne Präparat führte bei der Analyse zu dem folgenden Ergebniss, das mit Sicherheit beweist, dass für die Bildung dieser Verbindung in dem Molekül des neutralen Salzes von der oben gegebenen Zusammensetzung noch $^1/_2$ Atom Baryum für ein Wasserstoffatom aufgenommen ist.

	Berechnet für $C_{36}H_{18}N_4S_4O_{16}.Ba_3$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	31,5	31,05	31,00 %

Wie gesagt, schien uns, um für die Auffassung des neuen Derivats aus Loretin als einer solchen Aetherphenoldisulfonsäure die genügende Stütze zu gewinnen, der einfachste und vor der Hand auch wohl zugänglichste Weg zu sein, zunächst den genetischen Zusammenhang und die gegenseitigen Beziehungen der zuletzt beschriebenen Baryumsalze analytisch festzusetzen. — In dieser Hinsicht sei noch hinzugefügt, dass aus dem neutralen sowohl, wie aus dem basischen Baryumsalz beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure glatt und quantitativ das zuerst beschriebene saure, rothe Baryumsalz wieder hergestellt wird. — Nimmt man dazu die schon oben betonten Thatsachen, dass bei anhaltendem Kochen aller dieser Salze nach und nach Zersetzung eintritt, bei der sich o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure neben anderen Produkten bildet, und dass andererseits durch die Salpetersäurereaction, wie es scheint aus dem ganzen Molekül (die quantitativen Bestimmungen werden eben gemacht) nur ana-m-Dinitro-o-oxychinolin entsteht, so wird sich gegen die Berechtigung der von uns aufgestellten Constitutionsformel ein Bedenken kaum erheben lassen. Die eingehenderen Untersuchungen werden indessen fortgesetzt.

Freiburg i. B., April 1897.

Schlussworte in der Diazoisomeriefrage;

von

C. W. Blomstrand.

Mit Bemerkungen über Experimentelles
von Eugen Bamberger.

Auf besondere Anregung E. Bamberger's finde ich mich veranlasst, mit nächster Rücksicht auf einige neuerdings erschienene Abhandlungen von Hantzsch, wie ungern es auch geschehen mag, auf die Frage über die Diazoisomerien[1]) zurückzukommen, und zwar zunächst wegen der Isomerie der Alkalidiazotate und der thatsächlichen Gründe, worauf die Auffassung derselben gebaut ist.

Wie aus meinen früheren Aufsätzen hinreichend erhellt, habe ich immer bezüglich der Diazokörper den scharfen Unterschied hervorheben wollen zwischen den in gewöhnlicher Weise salzartigen, eigentlichen Diazokörpern mit stickstoffsubstituirtem fünfwerthigem Stickstoff (Azoammonium- oder jetzt Diazoniumkörpern) und den in gewöhnlicher Weise gepaarten sog. Azokörpern mit zwei gemeinschaftlich als Verbindungsglied (als sog. Doppelatom) wirkenden dreiwerthigen Stickstoffatomen, jene, wie $C_6H_5 . \overset{V}{N}(\overset{III}{N}) . Cl$, von Alters her wegen ihrer ungemein grossen Labilität, diese, wie $C_6H_5 . \overset{III}{N} : \overset{III}{N} . C_6H_5$, durch ihre nicht weniger auffallende Beständigkeit ausgezeichnet.

Bei solcher Auffassung musste es auf der Hand liegen, in den in späterer Zeit von Hantzsch entdeckten Isomeren (mit CN und SO_2OH) nur Variationen desselben Themas zu sehen, also einerseits salzartige, andererseits einfach gepaarte Verbindungsformen desselben Complexes nach den Formeln:

$$\begin{array}{c} RN . CN \\ \| \\ N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} RN \\ \| \\ N . CN \end{array}, \quad \begin{array}{c} RN . SO_2OH \\ \| \\ N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} RN \\ \| \\ N . SO_2OH \end{array}.$$

Bessere Beispiele labiler Stickstoffkörper neben stabilen (jene kuppelnd, diese nicht u. s. w.) waren wohl schwierig zu

[1]) Vergl. meine Aufsätze dies. Journ. [2] **53**, 169 u. **54**, 305.

finden. $\overset{IV}{C}$ und $\overset{VI}{S}$ waren ja auch mustergültig paarungsfähig, ebensowohl wie CN und SO_2OH mustergültig negative Complexe sind. Weil RNN augenscheinlich ein Analogon der schweren (und nicht der leichten) Alkalimetalle ist, lag es auch nahe, bei dem Azoammoniumsalze mit SO_2OH die Fähigkeit, als Sulfonsäure zu wirken, in keiner Weise befremdend zu finden.

Ganz anders ist es mit den von Schraube und Schmidt zuerst entdeckten isomeren Alkalidiazotaten RNNO.K. Paarend im eigentlichen Sinne des Wortes konnte der Sauerstoff nicht wirken. Am wenigsten wären drei verschiedene Structurformeln denkbar. Es handelt sich also hier viel mehr um das nur Mögliche, als um das im Voraus Wahrscheinliche. Die rein experimentellen Beweise konnten allein entscheiden. Es war also die Hauptaufgabe des vorigen Aufsatzes (a. a. O. S. 305), so gut es gehen konnte, den Nachweis zu liefern, dass die von Bamberger entdeckten sehr auffallenden Eigenschaften der labilen Salze sich unbedingt am einfachsten durch die Annahme erklären lassen, dass auch hier neben einander die gewöhnlichen Diazo- und Azobindungen vorliegen. Der ganz veränderte Thatbestand mit der einen, nicht am wenigsten auffallenden dieser Eigenschaften wird im Folgenden den Hauptgegenstand dieser Mittheilung ausmachen.

Andererseits hatte bekanntlich Hantzsch seine Stereodiazotheorie aufgestellt und zu ihren Gunsten eine neue Ursache der Labilität der Diazokörper überhaupt in der Links- statt Rechts-, Syn- statt Anti-Stellung finden wollen. Die Formeln der gewöhnlichen Salze und der neuentdeckten Isomeren wurden also:

$$\text{Syn-}\begin{matrix}RN\\ \|\\ Cl.N\end{matrix}\quad\text{ohne Anti-, Syn-}\begin{matrix}RN\\ \|\\ XN\end{matrix}\quad\text{neben Anti-}\begin{matrix}RN\\ \|\\ NX\end{matrix},$$

mit X entweder CN, SO_2OH oder OK. Von einem Unterschied zwischen 3- und 5werthigem Stickstoff, positiv und negativ, gepaart und nicht gepaart war hier zunächst keine Rede.

Als dann zuletzt auch Hantzsch, wenn auch erst auf physikalischem Wege, zu der Ueberzeugung gekommen war, dass die Diazochloride als vollkommene Salze nicht Derivate des Chlorstickstoffs NH_2Cl sein könnten, und demnach eben-

falls als Thatsache gelten liess, dass sie Ammoniumsalze $\overset{V}{RN}(N).Cl$ etc. sind, so wurde nachher die stereochemische Auffassung auf die drei oben erwähnten Isomeriefälle beschränkt.

Die Ursache der Labilität wurde also nach der modificirten Theorie entweder structurchemisch oder in gewissen Ausnahmefällen stereochemisch. Nach der entgegengesetzten Ansicht wäre sie immer dieselbe, immer auf dem allzu unsichern Bau des Complexes $=N:N$ beruhend.

Ich habe diese kurz gefasste Recapitulation zweckmässig gefunden. Von Beweisen für oder gegen ist gar nicht die Rede gewesen, nur von dem ganz verschiedenen Ideengang auf beiden Seiten.

In Bezug auf die von Hantzsch selbst entdeckten Isomerien ist eigentlich nichts verändert worden, wenn auch eine neue umfassende Abhandlung über die Diazosulfonsäuren erschienen ist[1]) und, kurz gefasst, auch allgemein Theoretisches enthält[2]), wodurch der unbedingte Vorzug der stereochemischen Auffassung sogar noch schärfer als sonst gewöhnlich zum Ausdruck kommt.

Ganz beiläufig möchte ich jedoch, ehe ich zur Hauptfrage übergehe, mir einige schlichte Fragen erlauben, wenn es mir auch im Voraus wohl bekannt ist, dass sie nicht beantwortet werden sollen.

Wenn das Diazochlorid $\overset{V\ III}{RN}(N).Cl$, also ein gewöhnliches Chlorsalz des Diazoniums, ist, warum soll daraus in keiner Weise das entsprechende, natürlich ebenfalls labile Cyanid, $RN(N).CN$, erhalten werden können? Das Cyan verhält sich doch als Haloïd und das Diazonium ist entschieden basisch.

Wenn dagegen das immerhin doch existirende labile Cyanid aus besonderen Gründen der Labilität zum Trotz ein Azokörper, $RN:N.CN$ (mit beiderseits C), sein muss und demnach der Linksstellung des Cyans die Labilität zu verdanken hat, warum soll nur eben dieses Cyanid in die Linksstellung gebracht werden können, und nicht ebenso wohl nach derselben Methode (niedrige Temperatur u. s. w.) irgend ein anderer der zahllosen, sonst dargestellten, in ganz ähnlicher Weise gebauten Azokörper?

[1]) Ber. 1897, 76. [2]) Das. S. 87—89.

Warum soll eben die Diazosulfonsäure das zweite Beispiel eines labilen Azokörpers abgeben? Auch $\overset{VI}{S}$, wie $\overset{IV}{C}$, ist entschieden paarungsfähig, auch SO_2OH entschieden negativ.

Aber es gilt ja hier, wie schon anfangs, wenn auch weniger eingehend, angegeben wurde, eigentlich nur die Isomerie der Alkalidiazotate und zwar in erster Linie eine neu hinzugekommene experimentelle Streitfrage zwischen Hantzsch und Bamberger, dieselbe betreffend, welche mich, als in zweiter Hand an der Frage betheiligt, in Anspruch nimmt, weil Bamberger[1]) durch seine vorher abgegebene Erklärung sich verhindert findet, in anderer Weise gegen Hantzsch aufzutreten, während ich meinerseits den einmal gegebenen Anlass nicht unbenutzt lassen kann, um in Bezug auf das Theoretische, insofern es hierdurch berührt wird, einige Bemerkungen zu machen. Der Ausgangspunkt des Ganzen bleibt doch immer das im Folgenden nach Bamberger zur Aufklärung des Gegenstandes Mitgetheilte.

Wie ich schon im Vorigen hervorgehoben habe, ist die Isomerie bei den Diazotaten von meinem Standpunkte aus von ganz anderer Art, als in den beiden von Hantzsch selbst entdeckten Fällen. Das, was sich aus den Reactionserscheinungen herleiten lässt, bleibt Alles, was bezüglich der Constitution zur Leitung dienen kann.

Dass ich zuletzt meinerseits in der Ansicht befestigt wurde, dass auch hier, wie sonst, von Diazo- und Azo- (nach den Formeln $R\overset{V}{N}(\overset{III}{N})OK$ und $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}OK$) die Rede sein muss, ergab sich also fast ausschliesslich als unmittelbare Folge der von Bamberger[2]) mitgetheilten Beobachtungen über die fraglichen Isomerien, wonach die labile oder sog. normale Form (N) des Diazotates sich zu verschiedenen Agentien ganz anders verhält, als die stabile oder sog. Isoform (J), wie unter Anderem besonders darin, dass Natriumamalgam auf J sehr leicht unter Bildung von Phenylhydrazin einwirkt, auf N dagegen nicht oder wenigstens in viel geringerem Grade.

In dem Märzheft der Berichte dieses Jahres (S. 339) hat

---

[1]) Ber. 29, 1390. [2]) Das. 1896, 446.

nun Hantzsch die natürlich sehr grosse Befriedigung gehabt, mittheilen zu können, dass auch normales Diazotat leicht reducirt wird unter Bildung von Phenylhydrazin.

Gegen Ende März habe ich dann ferner von Bamberger einen Brief erhalten, worin er die Sachlage näher erörtert und mich um die Veröffentlichung des darüber Gesagten bittet. Also dies ist der alleinige Grund dieser Mittheilung, die sonst nicht in Frage gekommen wäre.

Beide Salzformen werden somit zu Hydrazin reducirt. Aber doch ist das Verhalten ein wesentlich verschiedenes.

Die Menge des aus N zu erhaltenden Hydrazins beruht auf den Umständen, worunter man arbeitet, auf der Concentration der Lösung, der Schnelligkeit der Zufügung des Amalgams, der Zeitdauer der Einwirkung u. s. w. Das Natriumsalz wirkt auf das Hydrazin zerstörend ein.

Es waren also die ursprünglichen Angaben über die Versuche[1]) insofern unrichtig, dass man nicht umhin konnte, das Ausbleiben von Hydrazin und von Reduction für identisch zu nehmen. Wenn somit, wie wir jetzt den Thatbestand besser kennen, der Ausgangspunkt (Nichtreduction der labilen Salze) nicht mehr da ist, so muss natürlich auch die darauf gebaute Schlussfolgerung ihren Werth eingebüsst haben, wenn auch augenscheinlich damit für die Constitutionsfrage als solche nur dieses einzelne Moment verloren geht.[2])

---

[1]) Ber. 29, 449 und, nach brieflicher Mittheilung, dies. Journ. [2] 54, 327. — *Die Ansicht, dass sich J-Diazotate von N-Diazotaten allgemein durch viel leichtere Reducirbarkeit unterscheiden, habe ich niemals gehegt, geschweige denn ausgesprochen; habe ich doch selber mit Rongger in 3 Fällen* (Ber. 30, 211) *constatirt, dass wesentliche Unterschiede in der Leichtigkeit der Reduction (mittelst NaHg) nicht bestehen. Das geht aus unseren Angaben S. 216—219 (über Amalgamverbrauch und Dauer der stets bis zur Zerstörung des Diazotats durchgeführten Reduction) deutlich hervor.*

Was ich behauptete und noch behaupte, ist allein Folgendes: J liefert bei völliger Reduction (unter den angegebenen Versuchsbedingungen) sehr bedeutende, N ausserordentlich viel geringere Mengen Hydrazin. Die Ursache dieser Erscheinung ergiebt sich ja nun aus meinen neueren (von Blomstrand im Text mitgetheilten) Versuchen. Bamberger.

[2]) Bezüglich dieser jetzt nicht mehr in Frage kommenden theoretischen Schlussfolgerung aus dem Versuche (d. h. die unmittelbare Herleitung des Ammoniumbaues aus der Nichtreduction) mag besonders

Ich lasse nun das von Bamberger über den interessanten Gegenstand Mitgetheilte wörtlich folgen.[1])

„Von meinen früheren Angaben ist eine falsch und daher zu widerrufen, dass nämlich normales C_6H_5NNOK durch Amalgam nicht angegriffen wird.[2]) *Der Versuch verlief zwar auch jetzt unter denselben Erscheinungen wie früher — das beweist aber gar nichts, weil der Gehalt der verwendeten Lösung an $C_6H_5N_2OK$ viel zu gering war. Daher entzog sich die Reaction der Beobachtung. Hier liegt also ein Irrthum vor, welchen ich unumwunden eingestehe.*

Im übrigen sind die Resultate von meinen und Rongger's Versuchen in allen wesentlichen Punkten richtig, d. h. es wurde nochmals sicher festgestellt (mit $C_6H_5N_2OK$ und $C_6H_4BrN_2OK$), dass unter den stets von mir eingehaltenen Bedingungen, d. h. bei nicht zu grosser Menge überschüssigen freien Alkalis, aus N wenig, aus J äusserst viel Hydrazin entstehen.

Beispielsweise wurde jetzt an Hydrazin erhalten:

1.	$N-C_6H_5N_2OK$	unter gleichen	Bedingungen	10—14 %	der Theorie,
2.	$J-C_6H_5N_2OK$	do.	do.	77—78 %	do.
1.	$N-C_6H_4BrN_2OK$	do.	do.	3—5 %	do.
2.	$J-C_6H_4BrN_2OK$	do.	do.	61—62 %	do.

Ich habe jetzt übrigens mehr Hydrazin aus $N-C_6H_5N_2OK$ erhalten wie früher, erstens weil ich schneller reducirt habe (s. unten), zweitens weil ich früher das Hydrazin durch Abdampfen der ätherischen Lösung und Wägen des Rückstandes bestimmte, diesmal aber durch Titration mit J. Bei letzterer Methode hat man natürlich viel weniger Verlust.

---

bemerkt werden, dass sie ohne jede Betheiligung Bamberger's allein die meinige war. Die Constitutionsformel, für welche ich den vorausgesetzten Ausfall der Reaction als Beweismittel benutzte, war von Bamberger selbst als die wahrscheinlichste angenommen und der Nachweis von der vollen Berechtigung dieser seiner Annahme eigentlich Alles, was ich mir zur Aufgabe gestellt hatte. Abgesehen von dem über meine Auffassung der Sachlage brieflich Mitgetheilten, wurde ihm aber der nähere Inhalt meines Aufsatzes erst nach dem Erscheinen in dieser Zeitschrift bekannt. Uebrigens folgt von selbst, dass Bamberger überhaupt nicht für die theoretischen Anschauungen verantwortlich sein kann, die ich früher ausgesprochen habe oder jetzt hier ausspreche.

[1]) Die diesbezüglichen Controllversuche sind nach Bamberger's Angabe von seinen Assistenten Dr. Meyenberg und Stiegelman ausgeführt.

[2]) Ber. 29, 449.

Jedenfalls ist das Ergebniss meiner früheren Versuche in allem Wesentlichen völlig bestätigt. Die Isosalze liefern — bei nicht zu grossem Ueberschuss von Alkali — ausserordentlich viel mehr Hydrazin, wie die normalen. Wie viel Hydrazin man aus N erhält, hängt ausserordentlich stark ab von der Alkalimenge, Temperatur, Concentration, Zeitdauer des Versuchs etc. So wurde z. B. Versuch 3 in genau gleicher Weise wiederholt, aber das Amalgam nicht in 2 Stunden, sondern in 45 Minuten eingetragen. Alsdann erhielt man statt ca. 4% gegen 30% Hydrazin. Trotzdem bleibt der Unterschied zwischen N und J immer noch sehr bedeutend. Hätte ich in allen Fällen dieselben Zeitbedingungen eingehalten wie früher, so hätte ich natürlich stets genau die gleichen Resultate erhalten, d. h. aus N gar kein Hydrazin oder äusserst wenig.

Hantzsch hat offenbar schneller und vor allen Dingen mit mehr Alkali reducirt und deshalb aus N mehr Hydrazin erhalten als ich.

Ich habe nun auch festgestellt:

a) Warum man (bei nicht zu grossem Alkaliüberschuss) aus J sehr viel mehr Hydrazin erhalten muss als aus N.

b) Warum die Alkalimenge und die Zeitdauer von so grossem Einfluss auf die Ausbeute an Hydrazin ist.

Beides ist sehr wichtig und beweist, dass meine früheren Versuche (bis auf den einen, oben erwähnten) völlig richtig ausgeführt waren.

a) Phenylhydrazin wirkt auf (etwas überschüssiges Alkali enthaltendes) Natriumdiazotat schon bei −7° sofort stürmisch (unter Aufbrausen etc.) ein, so dass es zum grössten Theile zersetzt wird.

Unter denselben Umständen wirkt aber Hydrazin auf Isodiazotat überhaupt nicht merkbar ein.

Aus diesem Grunde musste ich aus N bei der Reduction viel weniger Hydrazin erhalten, wie aus J; nicht etwa wegen Unreinheit meiner Lösungen, sondern wegen einer Reaction, welche eben statt findet und welche auch Hantzsch durch „exactes Arbeiten" nicht verhindern kann.

b) Die Einwirkung von Hydrazin auf N ist um so langsamer, je mehr überschüssiges Alkali zugegen ist. Daher erhält man aus N um so mehr Hydrazin, je stärker die Lösung alkalisch ist. Wächst aber die Alkalimenge über eine gewisse Grenze,

ist sie zu reichlich vorhanden, so sinkt nun wieder die Ausbeute an Hydrazin, weil nämlich in diesem Falle das Amalgam nur sehr langsam einwirkt, der Process dauert alsdann viele Stunden und innerhalb dieser langen Zeit wirkt das Hydrazin trotz des Alkalis ein auf das N und wird daher wieder grösstentheils zerstört.

Man sieht jetzt auch ein, warum die Zeitdauer des Amalgameintragens von so grossem Einfluss ist. Je schneller man arbeitet, um so mehr N wird reducirt und um so weniger Gelegenheit findet das Hydrazin, auf intactes N einzuwirken, um so mehr Hydrazin muss entstehen. Bei der Reduction von J fällt dieser Einfluss der Zeit natürlich kaum ins Gewicht, weil Hydrazin auf J wenig (oder gar nicht) einwirkt.

Resumé: Normales und Isosalz verhalten sich (schwach alkalisirt) absolut verschieden gegen Hydrazin, ersteres wird stürmisch angegriffen, letzteres nicht merkbar, daher müssen sich auch unter gleichen Bedingungen N und J gegen Amalgam ganz verschieden verhalten, insofern N nicht viel Hydrazin ergeben kann (natürlich immer vorausgesetzt, dass — wie ich es stets that — ganz zu Ende reducirt wird).

So also dürften sich die verschiedenen Resultate von Hantzsch und mir erklären. Aus seiner Abhandlung gewinnt man den Eindruck, als ob wesentliche Unterschiede zwischen N oder J nicht bestehen und als ob die von mir beobachteten Unterschiede nur auf der geringeren Reinheit meiner N-Lösungen beruhen. Das ist absolut falsch; die von mir behaupteten Unterschiede bestehen thatsächlich und beruhen auf der Natur der Substanzen. Dass man aus N nicht zunächst auch Hydrazin, wie aus J, erhält, habe ich nie geleugnet, weil ich solche Versuche nie ausgeführt habe. Ich habe beide Diazotate ganz oder fast ganz reducirt und dann die Hydrazinausbeuten verglichen.

Noch etwas: Ich habe nahezu bei allen Reactionen der N-Diazotate während der Reduction (oder gegen den Schluss) constatirt, dass die Lösung Isosalz enthält, welches durch den Reductionsprocess erst erzeugt worden ist; natürlich sehr wenig, da ich ja stets fast ganz ausreducirte. Es wäre also nicht unmöglich[1]*, dass die aus N erhaltenen Hydrazinmengen zum Theil gar nicht aus N, sondern aus J entstanden. Controllversuche lehrten,*

---

[1]) Bestimmtes vermag ich darüber nicht auszusagen.

dass solche N-Lösungen, wenn sie nicht mit Amalgam behandelt wurden, in gleicher Zeit kein J enthielten."

Zuletzt meiner selbst wegen noch einige Worte.

Das rein Experimentelle bei der Reaction mit Natriumamalgam ist also erledigt und der Vorgang dabei völlig aufgeklärt worden.

Ein wesentlich verschiedenes Verhalten der beiden Salzformen macht sich allerdings auch nach somit besser als vormals bekanntem Thatbestande unverkennbar geltend, aber gar nicht mehr die in so hohem Grade auffallende Verschiedenheit, welche mir von Anfang an der nächste Anlass wurde, für die von Bamberger aus den Ergebnissen seiner eingehenden Studien der Diazotate abgeleiteten Structurformeln, $RN\overset{V}{(}\overset{III}{N})OK$ und $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}OK$, an seiner Stelle das Wort zu reden.

Der aus den Versuchen, wie sie zuerst angestellt wurden, als einfache Thatsache sich ergebende Unterschied, wonach das eine Salz sehr leicht, das andere nicht oder viel schwieriger zu Phenylhydrazin reducirt wird, hat sich also als irrthümlich angenommen erwiesen. Die beiderseits volle Richtigkeit der sich widersprechenden Angaben von Hantzsch und Bamberger ist ausser Zweifel gestellt und, dass dem so sein kann, von Bamberger durch die wichtige Entdeckung erklärt worden, dass Hydrazin, einmal entstanden, viel energischer als das Amalgam auf noch vorhandenes N-Salz reagirt. Für das Bleiben der Ammoniumbindung auch in den Diazosalzen mit Alkalien ist unter solchen Umständen aus dem Verhalten bei der Reduction durch unmittelbare Schlussfolgerung nichts zu gewinnen. Der Ausgangspunkt (die Nichtreduction des N-Salzes) findet sich nicht mehr.

Aber daraus folgt gewiss nicht, dass Hantzsch auch dann Recht hat, wenn er erklärt „festgestellt zu haben, dass gerade der Gegensatz dessen richtig ist, was angeblich bewiesen werden sollte".[1]) War dort die Prämisse in Wegfall gekommen, so war hier der Schluss falsch. Ein gegensätzliches Verhalten giebt es hier keineswegs.

Vorausgesetzt, dass der Reactionsverlauf so gewesen wäre, wie ich mir vorstellte und nicht anders vorstellen konnte, so

[1]) Ber. 1897, 347.

wäre allerdings nach den Gesetzen des Stickstoffs, soweit sie aus der Erfahrung bekannt sind, kein anderer Schluss möglich, als der von mir[1]) daraus gezogene. Ein Azokörper, worin die Stickstoffkette schon fertig vorliegt, muss unerlässlich unter den fraglichen Umständen reducirt werden. Die Labilität des Diazotates ist allerdings, Dank dem schützenden Einflusse des Alkalis, ganz anderer Art, als, bis zur Explosivität steigend, z. B. bei Diazocyaniden und Sulfonsäuren. Das Vermögen, dem mächtigen Einflusse des nascirenden Wasserstoffs zu widerstehen, wäre wohl doch, da es sich ja hier nur um die einfache Verschiebung von Diazo zu Azo handelt, schwierig im Voraus zu erwarten. Aus der aus irgend einer Ursache angenommenen Ammoniumbindung lässt sich die Widerstandsfähigkeit nicht herleiten. Sie lag aber, wie es scheinen musste (Phenylhydrazin bis zu Null), als nackte Thatsache vor und liess sich nur aus der besonderen Structur genügend erklären.

Wenn sich nun bei eingehender Prüfung der ungemein verwickelten Verhältnisse gezeigt hat, dass es wirklich mit dem rein Thatsächlichen anders ist und die entschieden grössere Widerstandsfähigkeit beim N-Salze nicht vorhanden, so braucht man ja gar nicht darin etwas für die Ammoniumbindung in irgend einer Weise Fremdes oder Unnatürliches zu finden. Die Labilität würde ja sogar dafür sprechen, dass es am wahrscheinlichsten so sein soll. Aus der vorausgesetzten Nichtreducirbarkeit liess sich mit zwingender Nothwendigkeit auf Diazobindung schliessen. Aus dem Nachweise der beiderseitigen Reducirbarkeit den Schluss zu ziehen, dass das labile Salz, ebensowohl wie das stabile, ein Azokörper sein muss, ist aber keineswegs berechtigt. Durch die Reducirbarkeit in beiden Fällen wird in Betreff der Constitution gar nichts ausgesagt. Die Beweise für die Azo-, wie für die Diazobindung müssen von anderswo geholt werden.

Es hindert uns also gar nichts, fernerhin wie bisher aus verschiedenen Gründen den Ammoniumbau des labilen Diazotates als wahrscheinlich anzunehmen und demnach der Reaction, wie sie uns jetzt bekannt geworden ist, etwa folgendermassen Ausdruck zu geben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 325.

Unter dem Andrang der zur chemischen Bindung strebenden Wasserstoffatome wird das anfängliche Salz:

$$\begin{array}{c} RNOK \\ ||| \\ N \end{array} \quad \text{zu} \quad \begin{array}{c} RN \\ || \\ NOK \end{array} \quad \text{und dieses zu} \quad \begin{array}{c} RNH \\ | \\ NH_2 \end{array} + KOH.$$

„Das Hydrazin tritt sofort auf“ (S. 346) und kann nach der Anleitung von Hantzsch durch Ausschütteln mit Aether nach ganz kurzer Zeit nachgewiesen werden (warum sollten wohl auch die freigemachten Atome eine Zeit lang zögern, ehe sie ihre chemische Thätigkeit ausüben?) oder man lässt es bei weniger forcirtem Amalgamzusatz langsamer entstehen und findet mit Bamberger, dass $RNH.NH_2$ und noch unreducirtes RN(N)OK nicht neben einander existiren können. Was dabei geschieht, ist uns noch unzureichend bekannt.[1]) Es ist doch gleichsam, als wäre uns die Reaction mehr begreiflich, wenn sie sich zu den vielerlei Diazoreactionen zählen lässt, als wenn nur von gewöhnlicher Azobindung die Rede sein soll.

Die somit hier gemachte Annahme, dass, unter Voraussetzung von Diazobindung des N-Salzes, eine vorherige Isomerisation das erste Stadium der Reaction ausmacht, entbehrt auch gar nicht der experimentellen Begründung, da ja, was sehr interessant ist, von Bamberger (nach dem zuletzt hier Mitgetheilten) das Isosalz als directes Ergebniss der Reaction beobachtet worden ist. Dass sich immer ein solches nur in kleiner Menge, und sogar nur mehr zufällig, nachweisen lässt, wäre ja schon von vornherein anzunehmen. Die Aufnahme von Wasserstoff muss unmittelbar folgen. Auch möchten wohl kaum die Gründe hinreichend sein, zufolge welcher Hantzsch die natürlich nach seiner Theorie ganz unnöthige Isomerisation entschieden bestreitet. Die sofortige Entstehung von Hydrazin scheint, wie schon oben angedeutet, an sich nichts befremdendes haben. Die Zeitperiode zwischen der Entstehung des Iso und seiner Hydrogenisirung lässt sich wohl schwierig verfolgen. Dass Alkali bei 0° nicht isomerisirend wirkt, mag wohl eine

[1]) Nach Rongger (Ber. 30, 216 u. 217) wird Anilin (Bromanilin, Chloranilin) gebildet. Was aus dem übrigen Stickstoff wird, bleibt unerwähnt. Später hat aber Bamberger brieflich hierüber mitgetheilt, dass „bei der Einwirkung von Hydrazin auf N lebhaft Stickstoff entweicht und Benzol deutlich zu riechen ist. Vielleicht wirkt das Hydrazin gerade so reducirend auf N, wie Friedländer's Stannitlösung.“

Frage für sich sein. Schon Schraube, sowie auch Bamberger, haben ja dasselbe beobachtet. Das isomerisirend Wirksame wäre wohl hier nur der Wasserstoff. Alkali zersetzt ja nicht das Salz, schützt es vielmehr vor Zersetzung.

Nach dem somit im Vorübergehen Mitgetheilten wäre wohl also der Verlust nicht so besonders hoch zu schätzen, welche die fragliche structurchemische Auffassung der Diazotatisomerie durch den Nachweis der zunächst irrthümlichen Deutung der Reductionserscheinungen erlitten hat. Zwar ist ein ausnehmend schlagendes Argument für die Diazobindung damit verloren gegangen, aber doch immer der Art, dass es nicht Wunder nehmen kann, wenn sich zuletzt seine Annahme mit der allzu leichten Beweglichkeit der Atome (der Labilität) unvereinbar gezeigt hat. Zum reichlichen Ersatz ist ein neues Merkmal der labilen Diazotate gewonnen, welches vielleicht sonst für längere Zeit unbekannt geblieben wäre. In der im Vorigen citirten Abhandlung Bamberger's[1]) war übrigens das verschiedene Verhalten bei der Reduction, wovon hier die Rede gewesen ist, gewiss nicht der einzige Unterschied zwischen den beiden Salzformen, welcher als Stütze für den Ammoniumbau des labilen Salzes dienen konnte. Ich erinnere nur an die momentane Entstehung des sog. Diazoesters bei der Einwirkung des Salzes selbst auf Alkohol, das aus dem Salze mit Essigsäure oder aus dem Chloride mit Alkali abscheidbare, ungeheuer explosive und gewaltsam auf Benzol einwirkende Oxyd u. s. w. Mit dem Wegfall der Widerstandsfähigkeit gegen Na-Amalgam ist die Zahl dieser Unterschiede nicht verringert worden, da ja an deren Stelle das ganz verschiedene Verhalten zum Phenylhydrazin hinzugekommen ist. An besonderen Gründen für die structurchemische Auffassung fehlt es immer noch nicht.

Mit dem Nachweise, dass die Verschiedenheit im Verhalten zu Na-Amalgam nicht so scharf hervortritt, wie vorher angenommen worden war, scheint Hantzsch dagegen, wie im Vorigen schon Bamberger bemerkt hat, bei seinen von vornherein gegebenen Ansprüchen auf Structuridentität (nach S. 343 zu urtheilen) schon so weit zu gehen, dass er sämmtliche mehr

[1]) Ber. 1896, 446.

wesentliche Unterschiede für nicht bestehend erklärt haben will, mit der einzigen Ausnahme des von ihm selbst beobachteten, wonach nur bei dem normalen Salze die Friedländer'sche Reaction oder der Zerfall (schon bei 0°) mit alkalischer Zinnoxydullösung in Stickstoff und Benzol

$$(C_6H_5NNOK + H_2 = N_2 + C_6H_6 + KOH)$$

vor sich geht. Es wird natürlich diese Ausnahme als Beweis für und nicht gegen die Stereotheorie angewendet, indem es ferner heisst: „Diese Zersetzung gehört jedoch in die Reihe der typischen Diazospaltungen, welche nach meinen Entwicklungen gerade nur der Synreihe als solcher zukommen und mit ihrer Configuration (als Synkörper) zusammenhängt."

Sehr wohl passte allerdings dies alles auf die Zeit vor Juli 1896, d. h. ehe noch seitens Hantzsch's für die gewöhnlichen, eben wegen ihrer wohl vor anderen typischen Spaltungen (z. B. $C_6H_5NNCl + HOH = N_2 + C_6H_5OH + HCl$ oder $N_2 + C_6H_5Cl + HOH$) seit lange in so hohem Grade werthvollen Griess'schen Diazosalze die neue Ammoniumformel proklamirt und darin die Ursache ihrer auffallenden Labilität anerkannt wurde. Wie die Sachen jetzt stehen, giebt es ja gar keine anderen Diazokörper, welche sich den Annahmen über den Einfluss der Synstellung fügen können, als die so oft erwähnten, in der letzten Zeit entdeckten Cyanide, Sulfonate und hier immer zunächst in Rede stehenden Diazotate. Als typisch für die Diazospaltung (in freien Stickstoff und Benzol oder ein Derivat davon) müssen also eben diejenigen Diazokörper gelten, welche sich von allen anderen gerade darin unterscheiden, dass sie nur in höchst seltenen Ausnahmefällen überhaupt gespalten werden, weil es bei ihnen offenbar viel natürlicher, jedenfalls ungemein viel leichter (z. B. bei den Cyaniden „ausserordentlich leicht") eintrifft, dass sie durch Isomerisirung (der Theorie nach zu der Antiform) die gesuchte Stabilität erzielen. Viel einfacher allerdings ist es, wenn man diese Isomerisirbarkeit gewisser Diazokörper nicht einem höchst eigenthümlichen Zufalle zurechnet, sondern dem besonderen Vermögen des am Sticksoff gebundenen Grundstoffes, paarend zu wirken, und demnach auch die Friedländer'sche Reaction, als auf ähnlicher Ursache beruhend, mit den typischen Spaltungen des Diazochlorides zusammenstellt. In jedem Falle hindert

uns nichts, auch diesen von Hantzsch zuerst beobachteten Unterschied an den von Bamberger nachgewiesenen anzureihen, aus welchen früher die Wahrscheinlichkeitsgründe für den Ammoniumbau der labilen Alkalisalze geholt wurden.

Es war übrigens gar nicht meine Absicht, auf nähere Details hier einzugehen. Ich wollte nur zeigen — und so weit musste ich ja gehen — dass sich durch den Wegfall des hier fraglichen Beweises für den Ammoniumbau des normalen Diazotates in der Constitutionsfrage von meinem Standpunkte aus eigentlich gar nichts verändert ist und der Stand der Dinge im Hauptsächlichen ganz derselbe geblieben, wie er früher war, so leicht ich es erklärlich finden muss, dass seinerseits Hantzsch, welchem doch immer in erster Linie die Vertheidigung seiner neuen, eigenen Theorie obliegt, nach ganz anderem Maassstabe den Werth seiner Entdeckung schätzt und daraus den Schluss zieht, dass auch in anderen Theilen das „Widerlegen" der Gründe seiner Gegner leicht gelingen werde. Ich kann nur mein Bedauern aussprechen, wie ich es schon das vorige Mal that, dass sich unsere Wege kreuzen mussten und persönliche Controversen nicht zu vermeiden waren, während mir doch nicht im entferntesten der Gedanke vorgeschwebt hat, dem Gedeihen seiner Theorie (wie es wohl aus der Aussage S. 89 folgen soll) in irgend einer Weise entgegenarbeiten zu wollen. Was ich für die Sache thun wollte, musste unerlässlich mit der Theorie der unbedingten Structuridentität in Reibung gerathen.

Es waren ja auch, wie ich schon öfters hervorgehoben habe, rein äussere Umstände, die von Anfang an fast ausschliesslich zu meinem persönlichen Eingreifen in die besondere Isomeriefrage führten, indem ich es gleichsam als eine Pflicht fühlte, für die Rechte der structurchemischen, sich der älteren Anschauungsweise genau anschliessenden Auffassung an Stelle Bamberger's, welcher der Vorkämpfer derselben gewesen war, aber nicht mehr sein wollte, das Wort zu nehmen. Ich habe so auch jetzt, und wohl gewiss das letzte Mal, der Aufforderung Bamberger's Folge geleistet, weil ja doch die Frage, um die es sich hier handelte, auch mich selbst persönlich betraf. Im Interesse der Wissenschaft wird er doch wohl nicht länger, wie

er es in der letzten Zeit gethan hat, seiner freien Thätigkeit als Chemiker in dieser Weise Beschränkungen auflegen.

Und meiner selbst wegen hätte ich ja schon vor längerer Zeit, von den Isomerien ganz abgesehen, hinreichenden Anlass gehabt, das Ziel als erreicht zu rechnen, dem ich im Gebiete der Diazochemie von Anfang an nachstreben wollte, indem ja die allgemeinen Grundsätze, für welche ich in den Diazokörpern mit ihrer eigenthümlichen Atombeweglichkeit ein selten sprechendes Beispiel suchte, nämlich der scharfe Unterschied zwischen Salz- und Paarungsbindung oder zwischen der salzbildenden, 5werthigen und der paarungserregenden 3werthigen Artveränderung desselben, von selbst allmählich wiederum nichts anderes geworden sind als in der Natur selbst gegebene, von jeder Theorie unabhängige Thatsachen, worüber es keinen Anlass giebt zu streiten. Die neueren Errungenschaften der Wissenschaft, sei es auf rein chemischem oder auf physikalischem Wege, haben ja diese thatsächlichen Ergebnisse der Forschung nur weiter befestigt und in helleres Licht gebracht. Dass also überhaupt die seit lange bekannten Diazosalze mit Säuren gewöhnliche Ammoniumsalze seien, scheint kaum mehr bezweifelt zu werden. Es wollte so der Zufall, dass der neuentdeckten Isomerie wegen die ganz besondere Frage hinzu kam, ob sich die 5-Werthigkeit des stickstoffsubstituirten Stickstoffs bis zu den Sauerstoffsalzen mit Alkalimetallen behaupten kann. Dass hierin der Distickstoffcomplex eine sonderbare Ausnahmestellung einnimmt, habe ich mit Bamberger als sehr wahrscheinliches Ergebniss des experimentell Gefundenen annehmen müssen. Kein Wunder, wenn die sich somit unmittelbar aus den Versuchen ergebende Constitutionsformel für den besonderen Fall der labilen Diazotate nicht in demselben Grade als endgültig bewiesen gelten kann, wie diejenigen der vielerlei Ammoniumkörper im gewöhnlichen Sinne des Wortes. Um die Wahrscheinlichkeit auszuschliessen, müssen doch die Gegenbeweise kräftiger sein als derjenige, welcher hier fraglich gewesen ist, der Nachweis, dass die labilen Salze nicht in vielen Fällen sich wesentlich anders verhalten, als die stabilen, viel mehr durchgreifender Art sein, als der jetzt gelieferte.

Lund, Anfang April 1897.

Nachschrift, betreffend Hantzsch's Abhandlung über Benzoylirung von Diazotaten.[1])

In Betreff dieser zweiten Widerlegung äussert sich Bamberger nach schriftlicher Mittheilung folgendermassen:

„Die Versuche von Hantzsch sind unter solchen (nichts beweisenden) Bedingungen ausgeführt, dass meine früheren Resultate davon nicht berührt, geschweige entkräftet werden.

1. Hantzsch wendet das Vierfache (!) der theoretischen Menge Benzoylchlorid an und erhält aus J ebenso viel Nitrosamin wie aus N (26 %). Natürlich: denn J bei wird der Reaction isomerisirt zu N, letzteres aber giebt mit Benzoylchlorid Nitrosamin. Folglich muss sich bei solchem Ueberschuss J etwa wie N verhalten.

2. Hantzsch arbeitet mit 0,57 Grm. (!) Diazotat und zwar bei Versuch 2 (S. 623) mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (0,5 Grm.) bei 0° und erhält aus J 5,2 %, aus N 4,4 % Ausbeute, in beiden Fällen also äusserst wenig.

Da er mit etwa dem zehnten Theil der von mir benützten J-Menge operirt, so kommt dies auf dasselbe hinaus, als ob er nicht, wie ich, jedesmal 1 Tropfen, sondern nahezu 10 Tropfen Benzoylchlorid zusetzt. Er hat daher den Fehler, der durch Isomerisation von J zu N (und auch durch locale Uebersäuerung) entsteht, ausserordentlich vergrössert. (Ich hatte aus gutem Grunde angegeben: man setze zu 5 Grm. J bei −5° unter heftigem Quirlen tropfenweis 3,5 Grm. Benzoylchlorid!).

Ich halte bei einer so subtilen Reaction, wie bei der vorliegenden, ein Operiren mit 0,57 Grm. überhaupt nicht für geeignet, um daraus bezüglich der Ausbeute richtige Schlüsse zu ziehen. Der Versuch 2 ist schon deshalb zu verwerfen, weil Hantzsch ja aus N sogar nur 4,4 % erhielt, offenbar also sehr ungünstige Bedingungen (zu geringe Diazotatconcentration etc.?) wählte. Im Gegensatz zu Hantzsch halte ich nämlich die absolute Grösse der Ausbeute in diesem Falle deshalb allerdings für wesentlich, weil bei den Versuchsbedingungen (verdünntes Alkali), welche ihm geringe Ausbeute aus N ergaben, der durch Isomerisation entstehende Fehler beim J-Versuch unverhältnissmässig gross wird (Steigerung der Isomerisationswirkung, da weniger Benzoylchlorid durch das Alkali unwirksam gemacht wird).

---

[1]) Ber. 1897, 621. (Aprilheft.)

3. Hantzsch wiederholt (S. 624) meinen Versuch, aber mit zehnmal geringerer Substanzmenge und erhält das Nitrosamin sofort „als schön gelbes, trocknes Pulver", während ich es, um es so zu erhalten, erst umkrystallisiren musste. Aber so ist doch selbstverständlich, dass eine so subtile und veränderliche Substanz reiner hervorgeht aus einer Operation mit 5 Grm., als aus einer mit 0,5 Grm. Und dabei erzielt Hantzsch auch nur 4% !

Ausserdem trifft natürlich auch diesen Versuch der oben unter 2 und 3 ausgesprochene Tadel bezüglich der viel zu grossen Menge an Benzoylchlorid, die bei jedesmaligem Eintropfen vorhanden war.

4. Meine Annahme, dass das Nitrosamin aus J nur indirect (wegen Isomerisation) entsteht, glaube ich gerade auch auf Grund der Hantzsch'schen Versuche aufrecht erhalten zu können, da hierdurch bestätigt wird, dass mit der Bildung des Nitrosamins aus J „in allen Fällen" J-Isomerisation (S. 623) Hand in Hand ging.

5. Meinen Acetylirungsversuch, bei welchem ich aus J gar kein Nitrosamin erhielt, hat Hantzsch nicht wiederholt. Warum gerade den nicht?

Nach den neuesten Erfahrungen komme ich zu dem Entschluss, auch solche Angriffe von Hantzsch zu ignoriren, welche meine Versuchsergebnisse in Zweifel ziehen.

Nach dieser Erörterung Bamberger's von dem experimentellen Thatbestande mögen auch mir meinerseits einige abschliessende Worte gestattet sein.

Die Reaction mit Benzoylchlorid wäre also insofern derselben Art, wie, von meinem Standpunkte aus gesehen, die im Vorigen fragliche Reaction mit Na-Amalgam, dass wegen zunächst eintretender Isomerisirung, wenn auch hier in entgegengesetzter Ordnung, die Unterschiede der beiden Salzformen völlig verwischt werden und bei fortgesetzter Einwirkung eigentlich in beiden Fällen ein und derselbe Körper, und nicht mehr zwei besondere, die Reaction erleiden. Aus solchem Verhalten ergiebt sich aber als unerlässliche Folge, dass durch den Nachweis grösserer Aehnlichkeit im Reactionsverlaufe, als vordem angenommen, weder die von Hantzsch geforderte Structuridentität bewiesen, noch die Annahme von dem Ammoniumbau der labilen Form, neben Azobindung der stabilen, in irgend einer Weise widerlegt wird, wenn auch natür-

lich immer diese Reactionen als unmittelbare, positive Beweise unter solchen Umständen viel weniger leisten können, als vordem Anlass gefunden worden war, anzunehmen.

Anders mit denjenigen unter den von Bamberger gelieferten Beweisen für die Structurverschiedenheit, die aus Reactionen abgeleitet werden, bei welchen von derartigen, die Resultate verwischenden Uebergängen nicht die Rede sein kann.

Genug, einen, und zwar den unbedingt wichtigsten von allen, zu nennen, welcher auf der merkwürdigen Thatsache beruht, dass aus dem labilen Diazotate mit Essigsäure, ebenso wohl wie aus dem Diazochloride mit Alkali, gelbes, gewaltig explosives Oxyd, aus Isosalz mit Essigsäure dagegen weisses, nicht explosives Hydrat erhalten wird, Unterschiede allerdings, die wohl nach altherkömmlicher chemischer Auffassung für sehr wesentlich gelten müssen und sehr schlecht auf die apriorische Forderung ähnlicher Structur in beiden Salzformen sich anpassen lassen mögen.

In derselben Abhandlung[1]), worin Hantzsch über den Beweis aus der Benzoylchloridreaction, wie früher über den aus der Amalgamreaction, sein vernichtendes Urtheil fällt, wird auch dieser besondere Beweis zum Abschlusse der ganzen Widerlegung zur Sprache gebracht und ebenso für bedeutungslos erklärt.

Eine Wiederholung des Experimentellen wird hier vermieden, indem sich die ganze Sache ohne weiteres abfertigen lässt, einerseits mit dem Richterspruche, dass, „wenn man derartige Reactionen für beweiskräftig hält, man im Gebiete der Diazokörper so ziemlich Alles beweisen könnte, was man beweisen wollte“ (wohl aller Wahrscheinlichkeit nach, weil sie „rein chemisch“, und nicht physikalisch-chemisch sind, und demzufolge nach der Theorie von Hantzsch „für die Diazo- und für die Stickstoffverbindungen überhaupt in zweifelhaften Fällen nicht das geringste beweisen“[2]), andererseits, näher die Constitutionsfrage selbst betreffend, mit der apodictischen Erklärung, dass „die Oxyde keine Diazoniumoxyde, sondern Diazooxyde RN:N.O.N:NR und als solche den Bisdiazoamidokörpern RN:N.NH.N:NR (welche nach v. Pechmann[3]) —

[1]) Ber. 1897, 626. [2]) Das. 1896, 1073. [3]) Das. 1894, 704.

„sich ohne Veränderung aufbewahren lassen“ und nach Bamberger[1]) überhaupt „in keiner Weise den Charakter normaler Diazokörper besitzen“) verwandt sind.“

Die Isosäure in freiem Zustande wird gar nicht erwähnt. Sie wäre natürlich nach der Stereotheorie die Antiform des Hydrates, gleichwie das gelbe Oxyd die Synform des Anhydrides, bei dem symmetrischen Baue des Oxydes überhaupt Verhältnisse von Syn- und Anti-, Links und Rechts von recht ungewöhnlicher Art, und zwar um so mehr, weil hier eine so ausserordentlich grosse Labilität sich nur aus der Linksstellung erklären sollte. Zweifellos bleibt aber jedenfalls die durchgreifende Verschiedenheit der beiden Isomeren; hier Anhydrid, das auch mit Säuren Salze giebt und in der denkbar höchsten Potenz die Labilität der Diazokörper anzeigt, dort die freie Säure mit unvergleichlich viel schwächer ausgeprägten Eigenschaften eines wahren Diazokörpers.

Die Reactionen, um die es sich hier handelt, sind zunächst keine anderen, als die für Darstellung von schwerer löslichen Säuren und Basen sonst gewöhnlichen. Der Vergleich liegt nahe mit den Reactionen des Zinkchlorids mit Alkali und des Kaliumzinkates mit Säure, in beiden Fällen unter Entstehung von Zinkhydrat. Das Bedeutungsvolle darin für die Charakterisirung des Zinkes liegt wohl offen zu Tage. Und was wir von den Ergebnissen der entsprechenden Reactionen des Diazochlorides und des Kaliumdiazotates unter Entstehung beiderseits des ungemein reactionsfähigen Oxydes, Dank den Untersuchungen, die sich nicht ohne persönliche Gefahr ausführen liessen, jetzt wissen, so möchte es allerdings, ganz abgesehen von den Forderungen der Stereotheorie, für die Charakterisirung des als Metall fungirenden Diazocomplexes von so ausnehmender Wichtigkeit sein, dass man wohl kaum umhin kann, es auch bei der Frage über seine Constitution zu Rathe zu ziehen.

Ich erlaube mir zur besseren Erinnerung nach Bamberger[2]) die Hauptzüge der Reactionen anzuführen.

Die Oxyde entstehen, wenn bei -15^{0} bis -20^{0} concentrirte Diazotatlösung tropfenweise mit 50procent. Essigsäure

---

[1]) Ber. 1896, 460. [2]) Das. S. 446 ff.

versetzt wird (wie beim Toluolkörper) oder bisweilen viel bequemer aus gewöhnlichen Diazosalzen mit Säuren unter Zutropfen von verdünnter Alkalilösung.

„Ein oder zwei Tropfen zu viel Essigsäure (nach der ersten Methode) löst das bereits gefällte Oxyd momentan wieder auf" (S. 458). „Von verdünnter Natronlauge wird es mehr oder weniger schnell (bei -5^0) zu einer Lösung, welche normales Diazotat enthält, aufgenommen" (S. 459).

Wie erklären sich durch die Stereotheorie elektrochemische Verhältnisse dieser sonderbaren Art?

„Das Oxyd (aus Toluol) explodirt unfehlbar von selbst, wenn man es nur halbwegs zu entwässern sucht" (S. 451), einmal schon in der Flüssigkeit, wenn die Temperatur auf -4^0 gestiegen war (S. 458) u. s. w.

Reicht wohl die Linksstellung des Sauerstoffs zum Stickstoff, wie sie auch gedacht werden mag, hin, um eine derartige beispiellose Labilität zu erklären? Und wenn wirklich dem so wäre, warum wird dann nicht von Anfang an die Rechtsstellung vorgezogen? Beim Diazochloride wenigstens wird ja gar nicht mehr von Links und Rechts gesprochen.

An die Labilität reiht sich die ungemein grosse Reactionsfähigkeit. Um die gewöhnlichen Paarungserscheinungen nicht zu nennen, so entstehen z. B. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen „unter stürmischer Einwirkung" Diphenyle, mit Ammoniak und dessen Derivaten unter Austausch von O gegen NH die Bisdiazoamidobenzole u. s. w.

Es möchten wohl schwierig diese merkwürdigen Verhältnisse sich einfacher erklären lassen, als durch die schon beim ersten Darlegen seiner Versuchsergebnisse (z. B. S 453) von Bamberger bevorzugten und meinerseits entschieden befürworteten, wie sonst immer, dem Charakter als labil oder stabil genau entsprechenden Diazo- und Azoformeln neben einander:

$$\begin{matrix} RN.O.NR \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} RN \\ \| \\ NO.H \end{matrix} \left(\begin{matrix} RN \quad\quad NR \\ \| \quad\quad\quad \| \\ N.O.N \end{matrix} \right)^{1)}.$$

[1]) Es liesse sich denken, dass die Azoform des Oxydes durch gewöhnliche Isomerisirung aus dem normalen Oxyde entstehen könnte. Der explosive Zerfall in Stickstoff und Zersetzungsprodukte des Benzols tritt doch allzu leicht ein. Die Umsetzung gelingt nur, wenn zu gleicher Zeit der Sauerstoff gegen etwas schwächer Wirkendes ausgetauscht wird.

Die Uebergangsstellung des Oxydes zwischen Base und Säure (ohne und mit dem Sauerstoff), und die darauf beruhende doppelte Darstellungsweise, sowie die auffallende Labilität und das grosse Reactionsvermögen scheinen so, das eine wie das andere, ihren natürlichen Ausdruck in der Formel selbst zu finden. Für NH, als Vertreter des Sauerstoffs, scheint, vielleicht weil es zu wenig negativ ist, nur die Azobindung passend zu sein. Für den Schwefel ebenso u. s. w.

So leicht, wie es bis jetzt seitens Hantzsch geschehen ist, lässt sich wohl doch dieses besondere Argument nicht abfertigen. Thatsachen lassen sich nicht wegdecretiren oder todt schweigen.

Ich kann also zuletzt nur Wort für Wort wiederholen, was ich am Schlusse des Haupttheiles dieser Mittheilung (wegen der Reductionserscheinungen) bemerkte. Der Stand der Dinge ist noch immer derselbe, wie damals, ehe noch Hantzsch seine letzten Abhandlungen publicirte. Die Ammoniumformel der labilen Diazotate ist nicht widerlegt, der Vorzug der Stereodiazoformeln nicht bewiesen worden; mag nun auch sehr gern der seit einigen Jahren fortdauernde, rein persönliche Meinungsstreit beendet sein und demnach das letzte Wort dem Urheber und Verfechter der Stereodiazotheorie widerstandslos überlassen werden. Was noch ferner zum Nutzen der Theorie gethan werden wird, soll wohl auch nicht verfehlen, wie früher die Bemühungen der gleichen Art, der Diazochemie als solcher in dankenswerthester Weise nützlich zu sein.

Mit dem zuletzt entscheidenden Urtheile hat es gar keine Eile. Die rein praktische Diazochemie kann es bis auf Weiteres, wie Jahrzehnte lang früher in Fragen viel grösserer Bedeutung, sehr wohl entbehren. Jedenfalls gehört dieses Urtheil der Wissenschaft, und nicht einer für gewisse Ausnahmefälle aufgestellten Einzeltheorie, der Zukunft, und nicht der in jedem Falle parteiischen Gegenwart.

Lund, Anfang Mai 1897.

Ueber die Elektrolyse der Trichloressigsäure;

von

K. Elbs und K. Kratz.

Im Jahre 1893 hatte der eine von uns mitgetheilt[1]), dass bei der Elektrolyse von trichloressigsaurem Natrium oder Zink nicht, wie zu erwarten, Hexachloräthan entsteht, sondern eine Substanz, die nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften als Trichloressigsäuretrichlormethylester angesprochen wurde. Ein analytischer Beleg konnte damals nicht angegeben werden, weil die in wässriger Lösung entstehende Substanz von anhängendem Wasser ohne beträchtliche Zersetzung sich nicht befreien liess. Diesen Uebelstand haben wir auch jetzt nicht in befriedigender Weise überwunden; dagegen haben wir durch das Studium der Umsetzungen des Körpers ausreichende Anhaltepunkte gewonnen, um ihn unzweifelhaft als Trichloressigsäuretrichlormethylester zu erkennen.

Durch die Elektrolyse wird die Substanz direct in farblosen, bei 34° schmelzenden Krystallen gewonnen, die ausser anhängendem Wasser keinerlei Verunreinigung enthalten. Dieses Wasser ist durch Abpressen nur unvollständig zu entfernen und die gewöhnlichen Trocknungsverfahren sind unbrauchbar, weil das Wasser selbst in der Kälte ziemlich rasch mit dem Körper sich umsetzt unter Entwickelung von Phosgen; stets geht die Zersetzung rascher vor sich als die Trocknung. Unter diesen Umständen liessen sich einigermaassen gute Analysenresultate nicht erwarten und wir beschränkten uns darauf, eine Reihe von Chlorbestimmungen auszuführen. Zur Gewinnung des Materials wurde der Inhalt des Anodenraumes filtrirt, der Filterinhalt mit Eiswasser ausgewaschen, auf Thonplatten abgepresst und gewogen. Die Versuche, den gesammten Chlorgehalt in Chlornatrium überzuführen durch Kochen der Verbindung mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat, gaben in Folge unvollständiger Zersetzung viel zu niedrige Werthe; deshalb wurden die Chlorbestimmungen durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr gemacht.

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 104.

Für $CCl_3 . COO . CCl_3$ berechnen sich 75,71 % Cl.

1. 0,958 Grm. Substanz gaben 2,2672 Grm. AgCl = 58,5 % Cl.
2. 1,108 Grm. Substanz gaben 2,8716 Grm. AgCl = 64,1 % Cl.
3. 1,301 Grm. Substanz gaben 3,7090 Grm. AgCl = 70,5 % Cl.
4. 0,841 Grm. Substanz gaben 2,2774 Grm. AgCl = 67,0 % Cl.
5. 1,311 Grm. Substanz gaben 3,5024 Grm. AgCl = 66,1 % Cl.

Die physikalischen Eigenschaften der Substanz stimmen mit den von Anschütz und Emery[1]) für den Trichloressigsäuretrichlormethylester angegebenen überein. Zu einer eingehenden Untersuchung der damals nur schwer zugänglichen Substanz fehlte den Genannten das Material.

Von Wasser wird der Ester nicht gelöst, aber allmählich in lösliche Zersetzungsprodukte umgewandelt, von Alkohol sofort aufgenommen und zersetzt; gute Lösungsmittel sind Aether, Chloroform, Petroläther und Benzol.

Die Umsetzung mit Wasser erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$CCl_3 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OCCl_3\end{matrix} + H_2O = CCl_3 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + COCl_2 + HCl.$$

Beim Eintragen des Esters in kaltes Barytwasser erhält man einen Niederschlag von Baryumcarbonat, während trichloressigsaures Baryum und Chlorbaryum in Lösung gehen.

Mit wenig absolutem Alkohol, der mit Aether verdünnt ist, reagirt die Verbindung heftig:

$$CCl_3 . COO . CCl_3 + 2 C_2H_5OH = CCl_3 . COO . C_2H_5 + ClOCO . C_2H_5 + 2 HCl.$$

Beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von Alkohol geht secundär der Chlorameisensäureester in Kohlensäureester über:

$$CCl_3 . COO . CCl_3 + 3 C_2H_5OH = CCl_3 . COO . C_2H_5 + CO(OC_2H_5)_2 + 3 HCl.$$

Diese Umsetzung wurde, obwohl die erhaltenen Ester sich nicht vollkommen trennen liessen, quantitativ verfolgt; 16,0 Grm. $CCl_3 . COO . CCl_3$ lieferten 8,5 Grm. $CCl_3 . COO . C_2H_5$ (berechnet 10,8 Grm.) und 6,84 Grm. HCl (berechnet 6,27 Grm.).

Die Einwirkung des Trichloressigsäuretrichlormethylesters auf eine ätherische Lösung von überschüssigem Anilin ist sehr heftig; es bildet sich Diphenylharnstoff neben trichloressigsaurem und salzsaurem Anilin:

$$CCl_3 . COO . CCl_3 + 6 C_6H_5NH_2 + H_2O =$$
$$CCl_3 . COOH . NH_2C_6H_5 + CO(NHC_6H_5)_2 + 3 C_6H_5NH_2 . HCl.$$

---

[1]) Ann. Chem. 273, 56—63.

Auch diese Reaction wurde quantitativ untersucht; das erhaltene Gemisch wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, durch Erwärmen von Aether und Alkokol befreit, filtrirt und der auf dem Filter zurückgebliebene Diphenylharnstoff mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol gedeckt, getrocknet und gewogen.

1. 10,0 Grm. Ester lieferten 6,84 Grm. $CO(NHC_6H_5)_2$ (berechnet 7,62 Grm.).

2. 5,3 Grm. Ester lieferten 3,81 Grm. $CO(NHC_6H_5)_2$ (berechnet 4,03 Grm.).

Analog erhält man durch Einwirkung des Esters auf p-Toluidin p-Ditolylharnstoff, auf α-Naphtylamin α-Dinaphtylharnstoff.

Will man den Trichloressigsäuretrichlormethylester in trocknem, aufbewahrbarem Zustande gewinnen, so muss man dazu den von Anschütz und Emery angegebenen Weg einschlagen; handelt es sich dagegen darum, für sofortigen Verbrauch etwas grössere Mengen dieser Substanz darzustellen, so empfiehlt sich die Elektrolyse trichloressigsaurer Salze, wobei die Reaction an der Anode wesentlich im Sinne der Gleichung verläuft:

$$2\,CCl_3 . COO - = CCl_3 . COO . CCl_3 + CO_2.$$

Trichloressigsaures Kalium giebt etwas geringere Ausbeute an Ester als das Natrium- oder Zinksalz; am besten eignet sich eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung einer Mischung von trichloressigsauerem Natrium und Zink, wie man sie erhält durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Trichloressigsäure mit einem Gemisch aus gleichen Theilen wasserfreier Soda und kohlensaurem Zink; auf die angewandte Strommenge berechnet beträgt die Ausbeute an Ester 10% bis 30% der Theorie.

Man trennt Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch eine Thonzelle und kühlt während der Elektrolyse durch Eiswasser; die Kathode besteht aus Blei, die Anode aus Platin; die Anodenstromdichte soll mindestens 40—50 A auf 1 Qdcm. betragen; 2—4 A ist eine zweckmässige Stromstärke. Jeweils nach einer Viertelstunde unterbricht man die Elektrolyse und filtrirt den Trichloressigsäuretrichlormethylester ab; wenn die Anodenflüssigkeit 3 Mal gebraucht worden ist, wird sie

weggegossen oder als Kathodenflüssigkeit verwendet, da sie in Folge starker Verunreinigung schlechte Ausbeuten giebt und wegen ihres reichlichen Gehaltes an Chloriden freies Chlor liefert. Um den Ester rasch vom grössten Theil des anhängenden Wassers zu befreien, kann man ihn in Benzol oder Petroläther lösen und diese Lösung durch ein trocknes Filter giessen; das Filtrat verarbeitet man am besten unmittelbar; denn wenn auch die Substanz beim Verdunsten der Lösungsmittel sich gut krystallisirt abscheidet, so erleidet man doch bei dieser Umkrystallisation in Folge der Zersetzung durch die unvermeidlichen Spuren von Feuchtigkeit beträchtlichen Verlust.

Giessen, im April 1897.

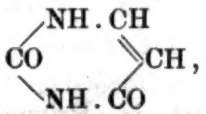
Ueber die Condensation von Guanidin und Harnstoff mit Oxalessigester;

von

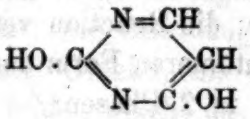
R. Müller.

(Vorläufige Mittheilung.)

Durch die Untersuchungen von R. Behrend und seinen Schülern[1]) wurde die Condensation von Acetessigester mit Harnstoff, Thioharnstoff und Guanidin erwiesen; es gelang, Abkömmlinge des hypothetischen Uracils:



nämlich Methyluracil, Methylthiouracil und Methylimidouracil darzustellen. — Nach dem Verhalten des Acetessigesters zu Amidinen (Pinner) kann man obige Körper auch als Derivate des dem Uracil tautomeren Dioxymiazins (Dioxypyrimidin):

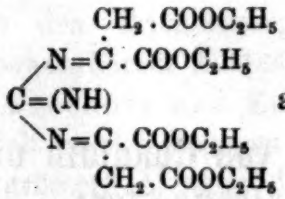


betrachten.

[1]) Ann. Chem. **229**, 1; **236**, 1; **262**, 365.

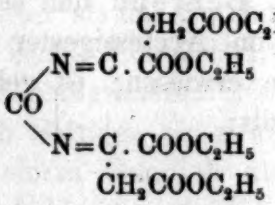
Diese Annahme erhielt eine Stütze durch die Versuche von Warmington[1]) über die Condensation des Benzoylessigesters mit Harnstoff, Guanidin etc. — Im Anschluss an diese Arbeiten (auch an die von Evans mit Diketonen ausgeführten) unternahm ich auf Veranlassung von Prof. von Meyer das Studium der in der Ueberschrift bezeichneten Reactionen, über die hier kurz berichtet wird (ausführliche Darlegung wird später folgen).

Durch Condensation von Guanidin (in essigsaurer Lösung) mit Oxalessigester wurde ein in rhombischen Tafeln von 147° Schmelzp. krystallisirendes Produkt erhalten, das als Dioxalessigesterguanidin:



anzusehen ist.

Mit Harnstoff vermag sich Oxalessigester in zwei Verhältnissen zu condensiren: das eine Produkt, aus 2 Mol. des letzteren mit 1 Mol. Harnstoff unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehend, also analog dem obigen Guanidinderivate:



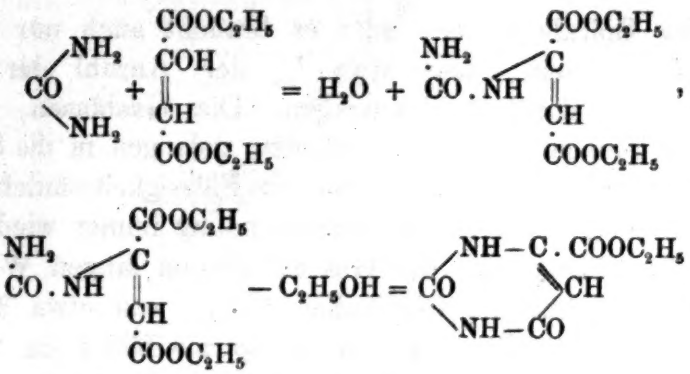
Dioxalessigestercarbamid.

Dasselbe krystallisirt in Prismen von 104° Schmelzp. Die ihm zugeschriebene Konstitution wird durch die Thatsache wahrscheinlich, dass Diphenylharnstoff (ebenso Triphenylguanidin) sich nicht mit Oxalessigester condensiren lässt.

Die andere Verbindung besteht aus gleichen Molekülen Harnstoff und Oxalessigester; die Reaction verläuft muthmasslich, unter Annahme der tautomeren Form des Oxalessigesters, nach folgenden Gleichungen in 2 Phasen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 201.



Das Produkt, Uracilcarbonsäureester, krystallisirt in Nadeln von 189° Schmelzp. Die verschiedenen, mit demselben angestellten Versuche, das Verhalten seiner Derivate — insbesondere die Bildung analoger Verbindungen aus Methyl- und Phenylharnstoff und deren Verhalten — Alles spricht für die obige Auffassung, die durch die spätere ausführliche Darlegung aller Versuche begründet werden soll.

Dresden, organ. chem. Laboratorium der techn. Hochschule, Juni 1897.

Eine neue Waschflasche;

von

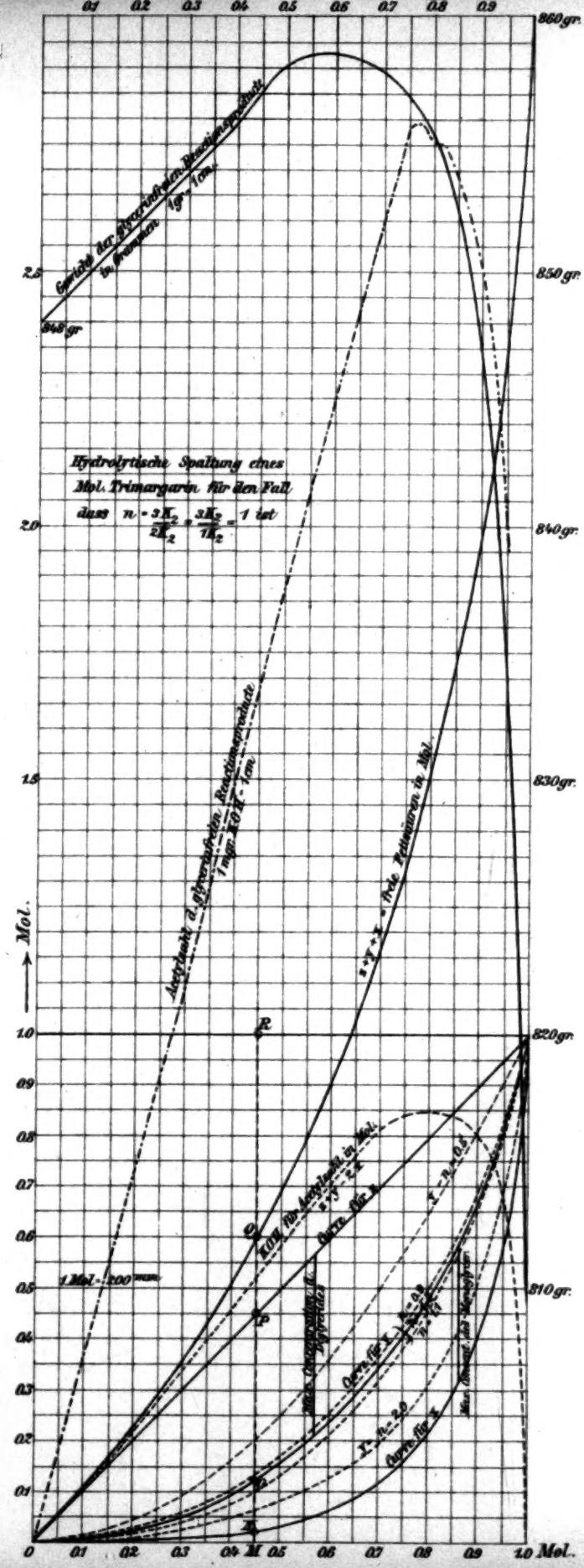
J. Walter.

Die gewöhnlichen Waschflaschen leiden bekanntlich an dem Uebelstande der zu kurzen und geringen Berührung zwischen dem Gase und der Flüssigkeit, die Gasblasen steigen zu rasch in letzterer empor. Es wurde schon auf die verschiedenste Art versucht, diesen Mangel zu beheben, um eine wirksamere Wasch- und Absorptionsflasche zu erhalten; die beistehend abgebildete Form stellt sich ebenfalls diese Aufgabe und löst sie in einer von dem Ueblichen abweichenden Weise. Das Gaszuführungsrohr reicht auch hier bis auf den Boden der Flasche, wo es verengt und nach aufwärts gebogen ist; die Mündung befindet sich unter einer kleinen Glocke, die das eine Ende einer Glasspirale bildet, welche das Gaszuleitungsrohr umgiebt und an diesem befestigt ist. Die Waschflüssigkeit kann bis über das obere offene

Ende der Spirale reichen oder es braucht auch nur so viel eingefüllt zu sein, dass etwa $^1/_4$ der Anzahl der Windungen noch darüber hinausragen. Die Gasblasen, welche unter der kleinen Glasglocke austreten, gelangen in die Spirale und jede Blase schiebt in dieser ein Flüssigkeitssäulchen vor sich her, welches die innere Spiralwandung immer wieder von Neuem benetzt, so dass das Gas auf diesem langen Wege — für eine Waschflasche der hohen Form, von etwa 30 Cm. Höhe, ist die Glasröhre, welche die Spirale bildet, ca. 90 Cm. lang — mit einer sehr grossen benetzten Oberfläche in Berührung kommt. Gas und Flüssigkeit treten am oberen Spiralende aus; indem die Flüssigkeit immer vom Boden des Gefässes nach oben geführt wird, findet eine fortwährende Circulation der Absorptionsflüssigkeit statt. Beim Beginn des Einleitens verdrängt das Gas zunächst die Flüssigkeit in einigen Spiralwindungen, dann tritt ein Ansaugen ein und jede Gasblase nimmt Flüssigkeit mit sich. Oeffnet man im Anfang die Gaszuführung zu rasch, so treten ein paar Blasen daneben heraus, sonst kann man die Stärke des Gasstromes in weiten Grenzen verändern, besonders wenn die Waschflüssigkeit bis nahe an das obere Spiralende reicht, ohne dass ein Versagen eintritt.

Diese Waschflaschen werden von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig in drei Grössen hergestellt und sind als Gebrauchsmuster eingetragen.

Basel, im Mai 1897.



Hydrolytische Spaltung eines
Mol. Trimargarin für den Fall
dass $n = \frac{3K_2}{2K_2} = \frac{3K_2}{1K_2} = 1$ ist
Gewicht der glycerinfreien Reactionsproducte in Grammen 1gr = 1cm
Acetylzahl d. glycerinfreien Reactionsproducte 1 mgr. KOH = 1cm
z + y + x = freie Fettsäuren in Mol.
KOH für Acetylzahl in Mol.
Curve für z
Curve für x
Curve für y
1 Mol = 200 mm
Mol.
860 gr.
850 gr.
840 gr.
830 gr.
820 gr.
810 gr.
848 gr.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXVI. Zur Kenntniss der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure;

von

Ad. Claus und Alex. Kaufmann.[1])

Die schon früher gelegentlich hervorgehobene Beobachtung, dass sich aus der Sulfonsäure des p-Oxychinolins ein dem Loretin entsprechendes Jodderivat unter keinen Umständen darstellen lässt, hatte uns seiner Zeit veranlasst, die Untersuchungen über die p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, über die ja doch nur sehr unvollständige vorläufige Mittheilungen bisher[2]) vorlagen, wieder aufzunehmen. — Diese Studien, zu denen uns ein ebenso reichliches wie reines Ausgangsmaterial zu Gebote stand, haben zu dem interessanten Resultat geführt, dass es überhaupt (also nicht nur, wenn es sich um die Einführung von Jod handelt) nicht möglich ist, in die p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure einen weiteren Substituenten einzuführen, dass also, trotz der doppelten Orientirung seitens der beiden vorhandenen Substituenten, sowohl der Hydroxyl-, wie der Sulfongrupe in die sogen. Metastelle des Chinolinkernes diese Stelle in diesem Falle — offenbar, weil die ihr benachbarte β-Stellung am Doppelring durch Hydroxyl bereits bereits besetzt ist, — für einen jeden Substitutionsvorgang durchaus unzugänglich ist. — Mag diese Thatsache, an und für sich betrachtet, und in gewisser Hinsicht vielleicht kaum noch einen besonders auffallenden Eindruck zu machen geeignet erscheinen, da ja auch für andere Doppelringsysteme, was die Substitution von zwei benachbarten sogen. β-Stellungen betrifft, z. B. beim β-Naphtylamin eine ähnliche Regelmässigkeit[3]) bekannt ist. — Bei einem Chinolinderivat rief diese Beobachtung unser besonderes Interesse um so mehr hervor, als von Claus und Schnell[4]) ungefähr zur gleichen Zeit nachgewiesen war, dass,

[1]) Alexander Kaufmann, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1895.
[2]) Claus u. Posselt, dies. Journ. [2] **41**, 158.
[3]) Vergl. u. A.: Claus, dies. Journ. [2] **48**, 592.
[4]) Das. **53**, 115, resp. 120.

während für das, zugleich am Stickstoffring schon gebromte, (β-Py.) Brom-p-Amidochinolin beim Bromiren die gleiche Gesetzmässigkeit (i. e. Nichtbromiren der Metastellung am Chinolinkern[1]) durchaus zutrifft, beim Bromiren des einfachen (nicht bromirten) p-Amidochinolins unter den gleichen Versuchsbedingungen von einer solchen Nichtsubstituirbarkeit der zweiten β-Stellung nicht im mindesten die Rede ist, vielmehr das m-Brom-p-amidochinolin[2]) quantitativ gebildet wird, ehe die Bromirung sich auch auf das ana-ständige Wasserstoffatom ausdehnt und ehe also m-ana-Dibrom-p-amidochinolin auch nur in Spuren entsteht.

Auch bei manchen Chinolin-Synthesen, welche die Condensation mit m-p-disubstituirten Anilinen glatt auszuführen gestatten, lassen sich je nach der Natur und der Stellung der beiden Substituenten unter Umständen bemerkenswerthe Verschiedenheiten verfolgen in der Art, dass von den zwei, hier von der Theorie als möglich vorauszusehenden Isomeren, je nachdem bald die ana-p-, bald die m-p-Verbindung in mehr oder weniger vorwiegender Menge, resp. auch allein entsteht, — dass also auch hier bei dem synthetischen Aufbau solcher Doppelring-Verbindungen das gleichzeitige Substituirtsein zweier benachbarter β-Stellen das eine Mal als ein Hinderniss für die Entstehung der betreffenden m-p-Verbindung erscheint, das andere Mal dagegen nicht. — Auf eine eingehendere Betrachtung dieser interessanten Verhältnisse gedenke ich bei anderer Gelegenheit nächstens zurückzukommen. Für die Oxysulfonsäuren des Chinolins dürfte die directe synthetische Darstellung aus den Sulfonsäuren der Amidophenole überhaupt eine praktische Bedeutung nicht haben, wenigstens haben die Untersuchungen, so weit sie bisher mit Amidophenolsulfonsäuren[3])

---

[1]) Inzwischen habe ich gemeinschaftlich mit Dr. Rinck festgestellt, dass, auch nachdem diese erste Bromirung in ana-Stellung durchgeführt ist, in dem so erhaltenen ana-β-Py-Dibrom-p-amidochinolin eine weitere Substitution überhaupt nicht ausführbar ist, dass also auch durch die Bromirung der ana-Stellung die substituirende Einführung von Brom in die Metastellung neben die p-ständige Amidogruppe unter diesen Umständen nicht ermöglicht wird.

[2]) Beim Sulfoniren und Nitriren des einfachen p-Amidochinolins dagegen erfolgt die Substitution wieder in der ana-Stellung.

[3]) Dies. Journ. [2] 41, 62.

ausgeführt wurden, nur negative Resultate ergeben: sie liessen die Chinolincondensation immer unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfongruppe verlaufen.

Betreffs der Sulfonirung des p-Oxychinolins sind die früheren Angaben dahin zu bestätigen, dass im Gegensatz zu den, mittlerweile mit dem p-Bromchinolin[1]) und dem p-Chlorchinolin[2]) gemachten Erfahrungen aus dem p-Oxychinolin immer und unter allen Umständen nur die eine p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure erhalten werden konnte, und dass es namentlich durch keine Abänderung der Versuchsbedingungen gelungen ist, die Sulfonirung, wie z. B. beim p-Bromchinolin in die o-Stellung des Chinolinkernes zu dirigiren. — In gleicher Weise haben sich alle Versuche, eine zweite Sulfongruppe einzuführen, also eine Disulfonsäure des p-Oxychinolins darzustellen, durchaus vergeblich erwiesen.

Dass die Sulfongruppe bei der Bildung dieser Sulfonsäure des p-Oxychinolins so, wie es die Theorie voraussehen lässt, wirklich für das ana-ständige Wasserstoffatom an den Chinolinkern getreten ist, wurde seiner Zeit schon von mir und Taunay[3]) in der gewöhnlichen Weise durch erschöpfende Reduction mit Zinn und Salzsäure und Definition der dabei entstehenden Hydroverbindung nachgewiesen. Auch in diesem[4]) Falle musste wieder, wenigstens 30 Stunden lang die Reduction unter steter Wasserstoffentwicklung im Gange gehalten werden, um das gewünschte Ziel zu erreichen. Die nach der gleichfalls schon wiederholt beschriebenen Methode isolirte Hydrosulfonsäure zeigte den Schmelz-, resp. Zersetzungspunkt bei etwa 215° und konnte auch durch ihre sonstigen Eigenschaften — Löslichkeit, Krystallform etc. — zweifellos als die ana-Sulfonverbindung des Tetrahydrochinolins charakterisirt werden. — Im Uebrigen hat dieser Stellungsnachweis durch die weiter unten genauer beschriebenen Reactionen, bei denen die p-Oxychinolinsulfonsäure durch die Einwirkung von Brom, resp. von Salpetersäure glatt in ana-Brom-p-oxychinolin, resp. in ana-Nitro-p-oxychinolin — natürlich in beiden Fällen unter Aus-

[1]) Claus u. Reinhard, dies. Journ. [2] 49, 530.
[2]) Claus u. Schedler, das. S. 371 ff.
[3]) G. J. Taunay, Inaugur.-Dissert., Freiburg i. B. 1891.
[4]) Vergl. dies. Journ. [2] 54, 382 oder ebend. 55, 230 ff.

tritt der Sulfongruppe als Schwefelsäure — übergeführt wird, eine weitere überzeugende Bestätigung erhalten.

Zur Vervollständigung der früheren vorläufigen[1]) Untersuchung der neutralen Alkalisalze hat Dr. Kaufmann noch die folgenden Salze der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure dargestellt und bestimmt.

Das basische Natriumsalz,

$$\overset{4.}{NaO}.C_9H_5N.\overset{5.}{SO_3}Na + 1^1/_2H_2O,$$

ist in Wasser und wässriger Natronlauge so leicht löslich, dass man, um es rein zu erhalten, die reine Säure, resp. das neutrale Natriumsalz mit der genau berechneten Menge Natronhydrat versetzen und die wässrige Lösung des Gemisches zur Trockne eindampfen muss. Durch Aufnahme des Rückstandes in starkem Weingeist und Krystallisirenlassen einer solchen alkoholischen Lösung erhält man dann erst Krystalle, und zwar glasglänzende flache Nadeln und prismatische Säulchen, die einzeln für sich betrachtet, nahezu farblos erscheinen, in grösserer Menge zusammen dagegen eine unverkennbare Gelbfärbung entwickeln. — Sie enthalten Krystallwasser, das sie beim Trocknen bei 110°—115° vollkommen abgeben.

	Berechnet für $Na_2.C_9H_5NSO_4 + 1^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,09	8,89 %
Na	15,54	15,46 „ .

Das basische Kaliumsalz,

$$\overset{4.}{KO}.C_9H_5N.\overset{5.}{SO_3}K + 1^1/_2H_2O,$$

ist in Wasser und alkalischer Lösung viel weniger löslich, als die entsprechende Natriumverbindung, so dass man auch aus den Auflösungen der Säure in überschüssigem Kalihydrat diese Substanz leicht rein erhält, wenn man die aus den stark alkalischen Lösungen ausgeschiedenen Krystalle noch einmal aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelbe, glänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop fluorescirende prismatische Säulen darstellen. Ihr Krystallwasser verlieren sie gleichfalls bei 115°—120° im Trockenschrank vollständig.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 159.

	Berechnet für $K_2.C_9H_5NSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,21	3,05 %
K	23,78	23,57 „ .

Das neutrale Calciumsalz,

$$(\overset{4.}{H}O.C_9H_5N.\overset{5.}{S}O_3)_2.Ca + 2HO,$$

krystallisirt aus wässriger, wie aus weingeistiger Lösung in prachtvollen, farblosen, grossen rhombischen Prismen von hohem Glanz. Sie enthalten 2 Mol. Wasser, das sie bei 125° vollkommen verloren haben.

	Berechnet für $Ca.(C_9H_6NSO_4)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,8	6,66 %
Ca	7,6	7,52 „ .

Das neutrale Baryumsalz,

$$(\overset{4.}{H}O.C_9H_5N.\overset{5.}{S}O_3)_2.Ba + 2H_2O,$$

wird gleichfalls leicht in prachtvollen, grossen Krystallen erhalten, welche, in der Form dem Kalksalz sehr ähnlich, farblose rhombische Prismen darstellen und ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für $Ba.(C_9H_6NSO_4)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,78	5,5 %
Ba	22,06	22,3 „ .

Das neutrale Silbersalz, $\overset{4.}{H}O.C_9H_5N.\overset{5.}{S}O_3Ag$, ist, wie die meisten Schwermetall-Salze der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, auch in heissem Wasser nur schwer löslich, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Daher wird es am bequemsten durch doppelte Umsetzung aus einem gelösten neutralen Salz mittelst Silbersalpeter gewonnen, und zwar scheidet es sich dabei, je verdünnter die kochend heissen Lösungen sind, in denen man die beiden Ingredientien zusammengiesst, in um so deutlicher ausgebildeten, farblosen, glänzenden, schweren Krystallnadeln aus. Frisch gefällt sind dieselben, wie gesagt, vollkommen farblos, und so kann man sie auch fast ganz ungefärbt erhalten, wenn man sie schnell unter Lichtabschluss nach dem Filtriren auswäscht und trocknet. — Sie enthalten kein Krystallwasser.

	Berechnet für $Ag.C_9H_6NSO_4$:	Gefunden:
Ag	32,53	32,4 %.

Das neutrale Bleisalz, $(HO.C_9H_5N.SO_3)_2.Pb + {}^1/_2H_2O$, fällt, in analoger Weise aus dem Natriumsalz und Bleinitrat dargestellt, als schweres Krystallpulver, welches aus kleinen, gelben, glänzenden Nadeln von der vorstehend gegebenen Zusammensetzung besteht.

	Berechnet für $(C_9H_6NSO_4)_2.Pb + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	1,35	1,54 %
Pb	30,76	30,63 „ .

Das neutrale Kupfersalz fällt als malachitgrüner, mikrokrystallinischer, wasserfreier Niederschlag.

Das Cobaltsalz krystallisirt in zartrosa gefärbten, dünnen, sich beim Trocknen verfilzenden Nädelchen, die ${}^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für $(C_9H_6NSO_4)_2.Co + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	1,74	1,78 %.

Das Nickelsalz ist dagegen reichlicher in kochendem Wasser löslich, und wird leicht in grossen, grasgrünen, langen Prismen und Säulen erhalten, die ihr Krystallwasser schnell an der Luft verlieren und unter Trübwerden verwittern. — Die genaueren Bestimmungen über die Krystallwasser-Verhältnisse dieses Salzes, ebenso wie über die des in prachtvollen gelbbraunen Prismen krystallisirenden Anilinsalzes müssen noch vorbehalten bleiben.

Einen Ester der p-Oxychinolinsulfonsäure darzustellen, ist uns bisher auf keine Weise gelungen. Dass bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Halogenalkylen nicht, wie sonst gern bei ana-Sulfonsäuren des Chinolins, Betaïne gebildet werden, sondern dass wirklich die Ester als intermediäre Produkte auftreten, — das geht zweifellos daraus hervor, dass, wenn das Silbersalz mit der entsprechenden Menge Jodmethyl die nöthige Zeit über 70° erhitzt wird, quantitativ neben Jodsilber die im Silbersalz der Reaction zugeführte Sulfonsäure als solche, d. h. als freie Sulfonsäure gebildet ist, während in dem ätherischen Auszug der Reactionsmasse nichts als eine geringe Menge eines harzigen Oeles enthalten ist, welches im Ganzen leicht flüchtig,

den schon früher[1]) erwähnten, charakteristischen terpentinartigen Geruch entwickelt und offenbar das Polymethylen repräsentirt, durch dessen Entstehung aus der Methylgruppe des Esters die Bildung von freier Sulfonsäure überhaupt ermöglicht ist. — Wird die Temperatur für die Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl unterhalb 70° gehalten, so ist die Umsetzung auch nach längerer Zeit immer nur eine partielle und in einem Versuche, bei welchem das mit dem Reactionsgemenge beschickte Glasrohr 14 Tage lang ununterbrochen in einer Temperatur von 50°—55° erhalten war, zeigte sich nur ein kleiner Theil des Silbersalzes (noch nicht $^1/_{10}$) umgesetzt, der weitaus grösste Theil war vollkommen unverändert. Soweit aber Jodsilber gebildet war, fand sich andererseits auch in diesem Fall die entsprechende Menge Säure ausschliesslich wieder nur in Form von Sulfonsäurehydrat vor, während auch der an Terpene erinnernde Geruch nach dem Verdunsten des unverändert gebliebenen Jodmethyls deutlich constatirt werden konnte. — Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, dürfte mit dem Herabgehen der Temperatur bis auf 50° etwa die unterste Grenze erreicht sein, bei welcher überhaupt noch die Umsetzungsreaction zwischen dem Silbersalz und Jodmethyl erfolgt, und da auch schon bei dieser Temperatur nur die freie Sulfonsäure, aber keine Spur des primär jedenfalls enstandenen Methylesters mehr erhalten wird, so gelangt man nothwendig zu dem Resultat, dass der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäuremethylester wohl kaum als existenzfähig zu betrachten ist, dass er vielmehr bei derselben Temperatur, bei welcher er entsteht, auch schon der weiteren Zersetzung in Alkylen und freie Sulfonsäure anheimfällt.

Auch durch Einleiten von Salzsäuregas in die Suspension der Sulfonsäure in Methyl-, resp. Aethyl-Alkohol gelingt es nicht, einen Ester zu erhalten, und ebenso wenig wird aus dem Sulfonchlorid durch Umsetzung mit Alkohol, mag man die Einwirkung zur Ausführung bringen, wie man will, Ester erhalten. Es konnte stets als Produkt der Reaction, event. unter Bildung von Chloräthyl, nur wieder p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure constatirt werden. — Als bemerkenswerth ist dabei

[1]) Claus u. Steinitz, Ann. Chem. 282, 137ff.

besonders hervorzuheben, dass auch die Bildung des dem betreffenden Ester isomeren Betaïns aus dem Oxysulfonchlorid unter keinen Umständen zu erzielen ist. Und darin dokumentirt sich nun wieder ein ganz wesentlicher, charakteristischer Unterschied im Verhalten des p-Oxychinolin-ana-sulfonchlorids gegenüber der Reactionsfähigkeit des p-Chlorchinolin-ana-sulfonchlorides, insofern die letztere Verbindung nach Untersuchungen, welche ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Dr. Kreuter[1]) ausgeführt habe, beim Erhitzen mit absolutem Alkohol im Rohr auf 110°—120° glatt in das p-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure-Aethylbetaïn umgesetzt wird.

Nicht also ist es speciell die Besetzung der sog. Para- (der 4-) Stelle am Chinolinkern durch einen beliebigen Substituenten, welche die Functionen der anaständigen Sulfongruppe in unserer p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure so wesentlich ändernd beeinflusst, d. h. sie den Functionen der einfachen Chinolin-o-sulfonsäure so nähert, sondern im Gegentheil ist der Umstand offenbar das Maassgebende, dass als Substituent neben der Sulfongruppe gerade Hydroxyl vorhanden ist und dabei scheint die Stellung des letzteren für diese Verhältnisse so gut wie ohne Bedeutung, denn in dieser Frage der Ester-, resp. Betaïn-Bildung verhalten sich o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure und p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure durchaus gleich, so wesentliche Verschiedenheiten sie in anderer Hinsicht, z. B. betreffs der Weitersubstituirung, auch sonst zeigen mögen.

Das p-Oxychinolin-ana-sulfonchlorid entsteht leicht, wenn man das vollkommen trockne neutrale Natriumsalz, mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid gut vermischt, in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen im Oelbad einige Zeit auf 130° erhitzt. Nachdem die zu einem braunen Brei zerschmolzene Masse mit Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroformlösung durch wiederholtes Behandeln mit kaltem Wasser von den Phosphorverbindungen befreit ist, erhält man beim Verdunsten der entwässerten klaren Chloroformlösung das entstandene Sulfonchlorid in Gestalt eines braunen Oeles,

[1]) Das Genauere über diese Untersuchung wird in einem der folgenden Aufsätze zur Mittheilung kommen. — Vergl. übrigens Ann. Chem. 282, 137.

das in den festen Zustand überzuführen und durch Umkrystallisiren weiter zu reinigen bisher auf keine Weise gelungen ist. — Abgesehen von der Zersetzung durch Behandeln mit Alkohol, resp. mit Wasser, wobei neben Chlorwasserstoffbildung gleichermassen nur die p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure regenerirt wird, haben wir dieses Oel daher vorläufig noch nicht weiter analytisch untersucht, und ebenso auch das

p-Oxychinolin-ana-sulfamid: $\overset{4}{HO}.C_9H_5N.\overset{5}{SO_2}NH_2$, das aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Ammoniakgas leicht erhalten wird, nur erst vorläufig untersucht. — Leitet man in die trockne Chloroformlösung des Sulfonchlorids trocknes Ammoniakgas ein, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von nach dem Auswaschen reinem Chlorammonium, und aus dem davon getrennten Chloroformfiltrat hinterbleibt beim Verdunsten ein gelblich-weisser Rückstand, der, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, Aether u. s. w. gereinigt, schliesslich zu kleinen, weissen Nädelchen führt, die, in dieser Weise dargestellt, bei 69°—70° schmelzen. — Unter Vorbehalt der weiteren Untersuchung seien hier nur noch die folgenden, von Dr. Kaufmann ausgeführten, analytischen Bestimmungen angereiht.

	Berechnet für $C_9H_8N_2SO_3$:	Gefunden:
N	12,5	12,33 %
S	14,2	13,97 „.

Ueber das Verhalten der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure in der Kalischmelze haben uns die Erfahrungen aus zahlreichen Versuchen gelehrt, dass es allerdings gelingt, auf diesem Wege ein Dioxychinolin zu erhalten, dass aber die Ausbeuten an diesem, übrigens auch in seinen Eigenschaften nicht gerade einladenden Produkt stets nur verhältnissmässig geringe sind. Die Reactionstemperatur für die Umsetzung der Sulfongruppe liegt oberhalb 260°, etwa bis 275°—280°, und der Verlauf der Reaction macht sich derart erkennbar, dass die vorher gelbe Farbe über Grünlich-bräunlich in Dunkelbraun umschlägt. Je nachdem dieser Vorgang gleichmässig und vollständig durch die ganze Masse eingetreten ist, wird ein günstigeres Resultat zu erwarten sein, und dieses besteht im Wesentlichen darin, dass gleich direct beim schwachen Ueber-

säuern der erkalteten, in wenig Wasser aufgenommenen Schmelze mit Salzsäure ein mehr pulveriger, nicht verharzter Niederschlag erhalten wird. Nebenprodukte entstehen stets in vorwiegender Menge, und auch in den Fällen, in denen noch ein grosser Theil der Sulfonsäure unverändert geblieben ist, kann für den anderen Theil die Verharzung schon überhand genommen haben. Schwefligsäure entwickelt sich beim Neutralisiren der Schmelze immer, ihre Bildung bietet aber durchaus keine Garantie für den gewünschten Verlauf der Umsetzung. Ebenso ist stets in grösserer Menge einfaches p-Oxychinolin in der Schmelze enthalten, dieses wird aber aus der salzsauren Mutterlauge von dem abfiltrirten Dioxyderivat erst beim genauen Rückneutralisiren mit Alkalicarbonat als Niederschlag ausgefällt.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene

Dioxychinolin haben wir auf keine Weise in krystallinische Form zu bringen vermocht; es bildet ein braunes Pulver, das erst gegen 310° unter Zersetzung zu schmelzen beginnt, von Aetzkalilösungen leicht aufgenommen wird, aber schwachen Säuren, auch verdünnten Mineralsäuren gegenüber kaum mehr als Base zu functioniren vermag.

Ob es wirklich die p-ana-Dioxyverbindung des Chinolins ist, oder ob eine Umlagerung[1]) der Hydroxylgruppen in der Schmelze erfolgt ist, darüber müssen spätere Untersuchungen entscheiden. — Im Allgemeinen haben sich für alle, bisher bekannt gewordenen Dioxychinoline ähnlich unliebenswürdige Eigenschaften herausgestellt.

Die Oxydation der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure zu Chinolinsäure kann, ausser mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ebenso gut und event. noch bequemer auch mittelst Salpetersäure vollzogen werden, und speciell das Studium und die Feststellung derjenigen Bedingungen, unter denen das letztere Reagens einerseits seine nitrirende, andererseits seine oxydirende Wirkung ausübt, hat uns eingehender beschäftigt. — Dabei haben sich dann Resultate ergeben, aus denen unzweideutig hervorgeht, dass eine directe Oxydation der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure mittelst Salpetersäure wohl

[1]) Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 53, 332.

überhaupt nicht erfolgt, sondern dass der Oxydation immer die Ersetzung der Sulfongruppe durch die Nitrogruppe vorausgeht, und dass sich also die Oxydation des Chinolinkernes in der That stets erst an vorhergebildetem ana-Nitro-p-oxychinolin vollzieht.

Wie bei der Nitrirung des p-Oxychinolins selbst, muss man auch für die Einwirkung von rauchender Salpetersäure (1,52 spec. Gew.) oder von Nitrirungsgemischen aus Salpeter- und Schwefelsäure jede Erhitzung ausschliessen, am besten unter guter Eiskühlung operiren, wenn weitergehende Zersetzung, d. h. Oxydation vermieden werden soll. Man erhält so bei vorsichtigem Nitriren auch aus der Sulfonsäure leicht nahezu quantitative Ausbeute von ana-Nitro-p-oxychinolin (Schmelzp. 137°). Ein anderes Nitroderivat zu gewinnen gelingt nicht und, sobald man die Einwirkung der Salpetersäure, um event. eine weitergehende Nitrirung zu erreichen, irgend wie durch Erhitzen zu forciren sucht, so macht sich die eintretende Oxydation sofort durch die Entwicklung rother Dämpfe kenntlich, und bei concentrirterer Salpetersäure genügt dann unter Umständen schon kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad, um alles Nitroprodukt durch Oxydation zum Verschwinden zu bringen. In solchem Falle giebt die Reactionsmasse beim Aufgiessen auf Eiswasser natürlich keine Ausscheidung von Nitrooxychinolinnitrat mehr, vielmehr wird erst nach wiederholtem Eindampfen der verdünnten Salpetersäurelösung unter steter Erneuerung des Verdünnungswassers das Reactionsprodukt als eine mehr oder weniger zähe oder krystallinisch werdende Masse erhalten, deren Gehalt an Pyridin-α-β-dicarbonsäure wesentlich von dem günstigen Verlauf der Oxydation, d. h. von dem Einhalten bestimmter Grenzen für dieselbe abhängig ist.

Für die Thatsache, dass immer zuerst die Ueberführung der ana-Sulfonsäure in das entsprechende ana-Nitro-p-oxychinolin erfolgt, und dass erst aus diesem Nitroprodukt bei gesteigerter Einwirkung der Salpetersäure die Chinolinsäure entsteht, einen schlagenden Beweis, sowie überhaupt einen ausserordentlich klaren Einblick in die Umsetzungsbeziehungen zwischen p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure und Salpetersäure

gewährt die Anwendung der Claus'schen Methode[1]), für die Oxydation eine verdünnte Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) bei höherer Temperatur im Rohr zur Einwirkung zu bringen. — Auch in diesem Falle nämlich genügt schon diese verdünnte Salpetersäure, um unter den geeigneten Umständen eine glatte Nitrirung zu vollziehen, und wie, um diese Reaction eintreten zu lassen, eine ganz bestimmte Temperatur (120°) erforderlich ist, so beginnt andererseits auch erst von einer bestimmten, genau bestimmbaren Temperaturerhöhung an die oxydirende Wirkung Geltung zu gewinnen.

Zur näheren Illustration der einschlägigen Verhältnisse diene die folgende kurze Zusammenstellung von systematisch angestellten Versuchen, in denen jedesmal auf 1 Grm. der Sulfonsäure etwa 20 Ccm. der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,11 in Anwendung kamen, das Gemisch in ein Rohr eingeschmolzen und dieses 2 Stunden lang auf die angegebene Temperatur erhitzt wurde:

1. 200°: Der nach zweistündigem Erhitzen erkaltete Röhreninhalt erscheint als grüne Flüssigkeit, nach deren Eindampfen bis zur Trockne aus einem schaumigen, zähen Rückstand sich in geringer Menge einzelne gelbe Kryställchen ausscheiden, die nach dem Reinigen sich durch alle ihre Reactionen als Chinolinsäure charakterisiren. Wie gesagt, ist die Ausbeute an diesem Produkt jedoch recht gering — offenbar ist die Oxydation, über die Bildung der Pyridindicarbonsäure hinaus, zu weit gegangen und etwa in dem gleichen Stadium angelangt, wie es erreicht wird, wenn man die Sulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) ca. 10 Minuten lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt hat.

2. 150°—160°: In diesem Versuch sind jedenfalls für die Bildung der Chinolinsäure nahezu die günstigsten Oxydationsbedingungen getroffen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren des aus der grünlichen, gleichfalls viel Gas entwickelnden Reactionsflüssigkeit hinterbliebenen Verdampfungsrückstandes aus Wasser wurde gut das halbe Gewicht der in Reaction gebrachten Oxychinolinsulfonsäure an Chinolinsäure in reinem

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 47, 265. — Ber. 15, 320.

Zustand (Schmelzp. ca. 186°, — nach längerm Erhitzen und beendigter Kohlensäureentwicklung 229°) gewonnen.

3. 140°—150°: In diesem Versuch war zweifellos die Oxydation auch schon eingeleitet, aber nach nur zweistündigem Erhitzen noch sehr unvollständig erfolgt. Aus der nach dem Erkalten übrigens trüben, grünen Reactionsflüssigkeit wurde ein Gemisch von Chinolinsäure und einem salpetersauren Salz erhalten, aus welchem letzteren das bei 137° schmelzende ana-Nitro-p-oxychinolin abgeschieden werden konnte. Unveränderte Sulfonsäure war nicht mehr vorhanden.

4. 120°—130°: Unter diesen Versuchsbedingungen ist Oxydation, zu deren Einleitung die Temperatur ca. 140° erreichen muss, noch gar nicht eingetreten. Demgemäss bietet nach dem Erkalten der Röhreninhalt ein wesentlich anderes Aussehen als in den 3 ersten Versuchen; in der mehr gelben als grünen Flüssigkeit befinden sich in ansehnlicher Menge braunrothe Krystallaggregate ausgeschieden, aus denen leicht durch Behandeln mit Natriumcarbonat und Umkrystallisiren aus Alkohol reines Nitro-p-oxychinolin mit dem Schmelzp. 137° gewonnen werden kann. — Aus der salpetersauren Flüssigkeit des Röhreninhaltes hinterbleibt beim Eindampfen unveränderte p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, so dass, wenn auch mit 120° diejenige Temperatur erreicht zu sein scheint, bei welcher verdünnte Salpetersäure (von 1,1 spec. Gew.) etwa anfängt, nitrirend zu wirken, ein zweistündiges Erhitzen auf 120°—130° andererseits offenbar noch nicht genügt, um die Ueberführung der p-Oxy-ana-sulfonsäure in das entsprechende ana-Nitroderivat des p-Oxychinolins durch diese verdünnte Salpetersäure vollständig zu bewirken.

Auf die zahlreichen Versuche, welche darauf abzielten, aus der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure ein dem Loretin entsprechendes, ihm isomeres Jodderivat zu gewinnen, hier näher einzugehen, erscheint mir nicht angebracht. Dass dieselben nicht nur, was die Darstellung der beabsichtigten Jodoxysulfonsäure anbetrifft, absolut negativ ausfielen, sondern dass sie, soweit nicht das unveränderte Ausgangsmaterial aus ihnen

zurück erhalten wurde, überhaupt nicht gestatteten, irgend ein definirbares Edukt, wie etwa Jodoxychinolin, zu isoliren, das dürfte sich aus den Eigenschaften des inzwischen von mir in Gemeinschaft mit Dr. Strunk etwas näher studirten ana-Jod-p-oxychinolins wohl als selbstverständlich folgern. — In Betreff der Reaction von Brom auf die p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure dagegen möchte es nicht überflüssig sein, besonders hervorzuheben, dass wir im Anschluss an die Wiederholung der vorläufigen Posselt'schen[1]) Versuche alle die verschiedenen Erfahrungen, welche inzwischen bei der Bromirung von Chinolinsulfonsäuren[2]) überhaupt gemacht worden sind, auch auf die p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure zur Anwendung gebracht haben. — Und gerade diese vielseitigen, systematisch durchgeführten Bromirungsversuche, — einerseits in ihrer Uebereinstimmung mit den Resultaten der oben angeführten Nitrirungs-, resp. Oxydirungs-Studien, andererseits aber vor Allem bestätigt durch die von Claus und Howitz[3]) über die Weiterbromirung des ana-Brom-p-oxychinolins gemachten Erfahrungen, — haben es erst ermöglicht, den Schluss, „dass die p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure einer weiteren Substitution unter keinen Umständen zugänglich ist", als sicher feststehend aufzustellen.

Dass nicht allein die Brom-p-oxychinolin-ana-sulfonsäure, sondern ebenso auch das Bibrom-p-oxychinolin, wie sie in der citirten[4]) Notiz angeführt sind, in der That nicht existiren, wenigstens nicht auf die angegebene Weise bei der Einwirkung von Brom auf p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure entstehen, das ist heute durch unsere eingehenden Untersuchungen auf das allerbestimmteste nachgewiesen; dass dem gegenüber die ersten vorläufigen Versuche zu der irrthümlichen Auffassung von der Entstehung dieser beiden Bromirungsprodukte aus der p-Oxy-ana-sulfonsäure führen konnten, das findet seine höchst natürliche Erklärung, wenn man bedenkt, dass für diese Untersuchung damals nur eine sehr beschränkte Substanzmenge zur Verfügung stand, die eine rationelle Reinigung, resp. Trennung des Bromirungsproduktes kaum gestattete; dass aber andererseits ein

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 160.
[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 54, 377 ff.; 55, 103 ff. u. 225 ff.
[3]) Das. 52, 532 ff. [4]) Das. 41, 160.

Gemenge von unveränderter Sulfonsäure mit dem durch Entsulfonirung entstandenen Bromoxychinolin beim Behandeln mit Alkalien gemeinsam gelöst und aus diesen Lösungen beim Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure immer wieder als solches ausgeschieden wird und daher den Eindruck einer einheitlichen, gebromten Sulfonsäure zu machen sehr wohl geeignet ist, um so mehr, wenn deren Annahme an und für sich nichts Unwahrscheinliches enthält, ja vielmehr, wie hier, eigentlich sich, vom theoretischen Standpunkt aus, aus dem Verhalten der durchaus analog construirten o-Oxyisomeren als recht nahe liegend folgert.

Erst durch Behandeln mit kohlensaurem oder essigsaurem Alkali gelingt es, die Gemische von unveränderter Oxysulfonsäure und gebildetem Bromoxychinolin zu trennen, wie sie sich immer als krystallinische Ausscheidungen (natürlich das bromwasserstoffsaure Salz des letzteren enthaltend) bilden, wenn in der Kälte nur 1 Mol. Brom (von dem ein Theil für die Reaction verloren geht) auf 1 Mol. Sulfonsäure angewendet wird. Wird ein Ueberschuss von Brom zur Reaction gebracht, dann wird, wie schon Posselt angegeben hat, namentlich wenn die Einwirkung ohne Kühlung verläuft, leicht die vollständige Entsulfonirung bewirkt. Das in diesem Falle ausfallende, meist röthlich-bräunlich gefärbte Krystallpulver ist nichts anderes als durch etwas addirtes Brom verunreinigtes, bromwasserstoffsaures Bromoxychinolin, und die aus einem solchen Präparat durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhaltenen und seiner Zeit von Posselt analysirten feinen, gelben Krystallnädelchen, die Posselt ihrem Bromgehalt nach (gefunden 52,41 % Br) als ein Dibrom-p-oxychinolin angesprochen hat, sind nichts anderes als das reine bromwasserstoffsaure Salz des ana-Brom-p-oxychinolins, für das sich der Bromgehalt zu 52,45 % berechnet. Zersetzt man diese Krystalle durch Behandeln mit Alkaliacetat-Lösung, so resultirt ebenso, wie bei der gleichen Behandlung aus allen den verschiedensten Bromirungsprodukten der p-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, kein weiteres, anderes Bromderivat als das

ana-Brom-p-oxychinolin, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol in den farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 186° erhalten wird und durch Auflösen in concentrirter Brom-

wasserstoffsäure wieder leicht zu den charakteristischen gelben Nadeln des oben beschriebenen Salzes führt. — Als Beleganalysen für die aus den verschiedenen Versuchen herrührenden Präparate seien die folgenden, von Dr. Kaufmann ausgeführten Brombestimmungen zusammengestellt.

	Berechnet für C_9H_6BrNO:	Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	5.
Br	35,71	35,52	35,43	35,25	35,41	35,39 %

CLXXVII. Ueber Methyl-Loretin und Lorenit;

von

Ad. Claus und Ad. Kaufmann.[1])

Wenn es auch wohl unbezweifelbar richtig ist, dass es in der p-Oxy-ana-sulfonsäure des Chinolins die Paraständigkeit des Hydroxyls ist, welche die Substituirbarkeit der m-Stellung, also speciell auf die Jodeinführung bezogen, die Bildung eines Loretins aus dieser Oxychinolinsulfonsäure verhindert[2]), so hat uns doch die Erfahrung, die wir früher[3]) bei der Bromirung des p-Amidochinolins gemacht haben, gelehrt, dass die Regel nicht so, wie man sie früher wohl ausgesprochen, einfach heisst[4]): „In Doppelringsystemen, wie z. B. im Naphtalin, wird durch die Besetzung einer sogenannten β-Stellung durch einen Substituenten im Allgemeinen die Substituirbarkeit der benachbarten zweiten β-Stellung aufgehoben“ — sondern dass es für die Chinolinverbindungen wenigstens nicht allein darauf ankommt, dass die p-Stellung substituirt ist, sondern dass es mindestens ebenso wesentlich erscheint, was als Substituent diese Stellung einnimmt und unter welchen speciellen Umständen ausserdem das letztere statt hat. Offenbar kommen also in letzterer Beziehung für diese interessanten Orientirungs-

[1]) Adolph Kaufmann, Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1897.
[2]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung S. 509.
[3]) Claus u. Schnell, dies. Journ. [2] 58, 115, resp. 120.
[4]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung S. 509.

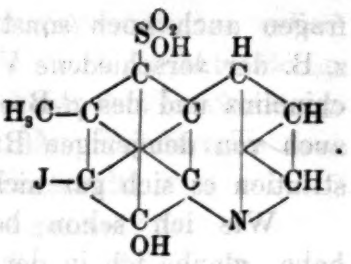
fragen auch noch sonstige Einflüsse mit ins Spiel, die, wie z. B. der verschiedene Verlauf in der Bromirung des p-Amidochinolins und des β-Brom-p-amidochinolins gelehrt hat, event. auch von demjenigen Ring ausgehen können, um dessen Substitution es sich gar nicht handelt.

Wie ich schon bei anderen Gelegenheiten angedeutet habe, glaube ich in der Verfolgung derartiger Erscheinungen, welche für die Beeinflussung der Functionen des einen Ringes durch die Bindungsverhältnisse des anderen Ringes den Zusammenhang erkennen und deutlicher hervortreten lassen, einen der einzig zuverlässigen und rationellen Wege erblicken zu müssen, auf denen es zu erhoffen ist, directe entscheidende Anhaltspunkte für die inneren Bindungsbeziehungen im Chinolinkern und damit auch für die Structur des Benzolkerns zu gewinnen. Und von diesem Gesichtspunkt aus habe ich seit Jahren ununterbrochen die vergleichenden Studien über die Reactionsbeziehungen der manigfaltigsten, mehr oder weniger verschiedenen Chinolinderivate in möglichst vielseitiger Weise, aber doch systematisch fortgesetzt. — Vielleicht bietet sich schon in nächster Zeit Gelegenheit, aus den mancherlei Erfahrungen, wie sie sich bisher im Einzelnen haben fixiren lassen, passende Reihen zu gemeinsamen, allgemeineren Schlussfolgerungen in diesem Sinne zusammenfassen.

Für den hier zunächst zu behandelnden Gegenstand steht die Frage im Vordergrund, in wie weit für die Einführung eines Jodatoms in die m-Stellung des Chinolinkernes die Besetzung der p-Stellung durch Methyl von Wichtigkeit erscheint, speciell ob, resp. in wie weit ein Methylrest in p-Stellung für den Vorgang der Loretinbildung die gemeinsame Wirkung des o-ständigen Hydroxyls und der ana-ständigen Sulfongruppe zu beeinflüssen vermag?

Das Experiment hat diese Frage unzweideutig dahin entschieden, dass die p-Methyl-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure genau so wie die nichtmethylirte o-Oxy-ana-sulfonsäure in m-Stellung jodirt wird, dass also unter diesen Umständen für die Substituirung der zweiten β-Stellung die Besetzung der ersten β-Stellung durch einen Substituenten — in diesem Fall: Methyl — durchaus irrelevant ist.

p-Methyl-m-jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure:



Die zur Darstellung dieses Jodpräparates, das wir der Kürze wegen als:

Methyl-Loretin

bezeichnen, dienende p-Methyl-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure wird am bequemsten in folgender Weise aus dem p-Methylchinolin, dem sogen. p-Toluchinolin, erhalten. Beim Sulfoniren dieses p-Toluchinolins entstehen (durchaus analog dem Verhalten des p-Chlorchinolins[1]) neben einander die ana-Sulfonsäure und die o-Sulfonsäure[2]), letztere unter gewöhnlichen Umständen in überwiegender Menge. Zur Trennung dieser beiden isomeren Säuren dienen am einfachsten die Natriumsalze, von denen, wie an anderem Ort genauer ausgeführt, das der o-Sulfonsäure das weitaus schwerer lösliche ist und in prachtvollen, glasglänzenden, grossen Prismen zuerst auskrystallisirt. Wird dieses Salz direct unter den geeigneten Umständen mit Alkalien verschmolzen, so liefert es in vorzüglicher Ausbeute das o-Oxy-p-methylchinolin, das mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und daher auf diese Weise einfach zu reinigen ist. — Da das entsprechende ana-Oxy-p-methylchinolin nicht mit Wasserdampf von gewöhnlicher Spannung übergeht, so braucht man die beiden isomeren Sulfonsäuren nicht einmal von einander zu trennen, sondern kann die gemischten Natriumsalze direct mit Alkali verschmelzen und dann erst die zusammen ausgeschiedenen Oxy-p-toluchinoline durch Behandeln mit Wasserdampf von einander trennen. — Das bei 96° schmelzende o-Oxy-p-toluchinolin liefert, vollkommen analog dem o-Oxychinolin, beim Sulfoniren in quantitativer Ausbeute die in kaltem Wasser so gut wie unlösliche ana-Sulfonsäure und

[1]) Vergl. Claus u. Schedler, dies. Journ. [2] 49, 370 ff.

[2]) Auch aus der p-Toluidin-o-sulfonsäure ($NH_2 . CH_3 . SO_3H = 1.4.2$) haben wir durch Skraupiren diese p-Toluchinolin-o-sulfonsäure dargestellt.

diese geht beim Jodiren nach dem patentirten Loretinverfahren, genau wie die nichtmethylirte Oxysulfonsäure in Loretin, mit gleich guter Ausbeute in Methylloretin über.

Das Methyl-Loretin, $\overset{4.}{C}H_3.\overset{3.}{J}.\overset{2.}{O}H.C_9H_3N.\overset{5.}{S}O_3H+H_2O$, zeigt im Allgemeinen ganz dieselben Eigenschaften und Reactionen, wie das einfache Loretin. Nur ist die Beständigkeit der methylirten Verbindung als Jodpräparat unverkennbar eine wesentlich geringere, sodass das Präparat auch im trocknen Zustand mit der Zeit Jod zu verlieren scheint.

Zur Reindarstellung der Verbindung benutzt man am praktischsten auch hier die wiederholte Ueberführung der Säure in das basische Natriumsalz und Zersetzung des letzteren mittelst verdünnter Salzsäure.

Je nach Concentration und Temperatur der Salzlösungen scheidet sich hierbei die Säure in zwei wesentlich verschiedenen, charakteristischen Formen aus. Erfolgt nämlich die Zerlegung in der Wärme und in concentrirter Lösung, so erhält man beim langsamen Erkalten der übersäuerten Flüssigkeit das Methyl-Loretin in Form von intensiv gelben, glasglänzenden Nadeln, während in recht verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung der Substanz erst auf anhaltendes Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstab eintritt und dann auf einmal rasch durch die ganze Flüssigkeit in Form von feinen, glitzernden Schüppchen und Blättchen eintritt.

Beide Arten von Krystallen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100° verlieren, vielleicht auch bei längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure wenigstens theilweise abgeben.

Im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen erhitzt, beginnt die Substanz bei etwa 185° der Zetzung anheimzufallen, welche sich gegen 220° unter Aufschäumen und lebhaftem Ausgeben von Joddämpfen vollendet.

In Aether, Benzol etc. ist das Methyl-Loretin unlöslich, in Alkohol löst es sich nur sehr wenig und auch in Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen sich nicht mehr wie 0,05% bis 0,1% auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen in reichlicher Menge aufgenommen, so dass man bei

Anwendung der nöthigen Vorsicht auf diese Weise die directe Umkrystallisirung, unter Umständen mit Erzielung schöner Krystalle, ausführen kann. Viel leichter aber als das Loretin erleidet auch bei dieser Manipulation unser Methyl-Loretin unter Jodabscheidung Zersetzung. In der Empfindlichkeit, auf Spuren von Eisenverbindung mit intensiv grüner Farbe zu reagiren, stehen sich beide Präparate wohl gleich, und auch durch Salpetersäure der verschiedensten Concentration wird das methylirte Derivat, unter den nämlichen Umständen wie das einfache Loretin, in seine m-ana-Dinitroverbindung verwandelt. Dieses p-Methyl-m-ana-dinitro-o-oxychinolin bildet gelbe Krystalle, die beim Erhitzen gegen 237° anfangen sich zu zersetzen und zu schmelzen.

Dass in dem Methyl-Loretin das Jodatom in der That am Benzolring (also in m-Stellung) und nicht am Pyridinring angelagert ist, haben wir durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat sicher beweisen können, da dabei in durchaus zu diesem Beweis genügender Ausbeute Pyridin-α-β-dicarbonsäure vom Schmelzpunkt etwa 180° und aus dieser bei der Zersetzung Nicotinsäure mit dem Schmelzp. 229° gewonnen wurde.

Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_8JNSO_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,6	4,8 %.

Verbrennung und Stickstoffbestimmung[1]) der entwässerten Säure ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_8JNSO_4$:	Gefunden:
C	32,87	32,35 % (Mittel aus 2 Anal.)
H	2,19	2,78 „ do.
N	3,83	4,14 „.

Von den Salzen, deren das Methyl-Loretin natürlich auch zwei Reihen bildet, hat Dr. Kaufmann zunächst die folgenden dargestellt und näher untersucht. Sie zeigen betreffs Farbe und Wassergehalt mancherlei Abweichungen von den entsprechenden Verbindungen des nicht methylirten Loretins.

---

[1]) Für die Jodbestimmung wurde es vorgezogen, ein Salz zu nehmen. Siehe weiter unten das neutrale Natriumsalz.

Das neutrale Natriumsalz, $\overset{4.}{C}H_3.\overset{3.}{J}.\overset{2.}{H}O.C_9H_3N.\overset{5.}{S}O_3Na$, durch genaue Neutralisation der Säure mit Natriumcarbonat dargestellt, krystallisirt aus der orangefarbenen Lösung in kleinen, orangegelben Kryställchen, die wasserfrei sind. Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erleiden sie schon gegen 180° unter Entwicklung von Joddämpfen Zersetzung. In Wasser sind sie löslicher als die farblosen Krystalle des Loretinnatriums. — Bei den Analysen ergaben sich folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_7JNSO_4.Na$:	Gefunden:
Na	5,94	5,81 %
C	31,04	30,95 „
H	1,81	2,20 „
J	32,54	32,42 „ .

Das basische Natriumsalz, $\overset{4.}{C}H_3.\overset{3.}{J}.\overset{2.}{N}aO.C_9H_3N.\overset{5.}{S}O_3Na$, durch Einführung des basischen Natriumatomes in Form der berechneten Menge Aetznatron (auf das neutrale Salz) dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Concentration der Lösungen als schwach gelblich-weisses, fast farbloses Krystallpulver erhalten. Es ist wasserfrei, färbt sich aber beim Erhitzen auf 100° im Trockenschrank, offenbar durch theilweises Uebergehen in das neutrale Salz, zuerst intensiver gelb, nach längerer Zeit schön orangegelb, dann entwickelt das Präparat beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure Kohlensäure. — Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen beginnt sich das basische Salz gegen 270° unter Braunfärbung zu zersetzen. — Die Natriumbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_6JNSO_4Na_2$:	Gefunden:
Na	11,25	11,30 %.

Das neutrale Kaliumsalz,

$$\overset{4.}{C}H_3.\overset{3.}{J}.\overset{2.}{H}O.C_9H_3N.\overset{5.}{S}O_3K + {}^1/_2H_2O,$$

krystallisirt aus der orangefarbenen Lösung in orangefarbenen Nädelchen, die im Gegensatz zum Natriumsalz Krystallwasser enthalten, das die im Exsiccator zum constanten Gewicht lufttrocken gewordenen Krystalle erst beim Erhitzen im Trockenschrank auf 100°—130° vollständig abgeben. Die Bestimmungen liessen finden:

	Berechnet für $C_{10}H_7JNSO_4K + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,18	2,3 %
K	9,46	9,46 „.

Das bei 130° entwässerte Salz, dessen orangerothe Farbe bei dieser Operation eine bemerkbar dunkelere und zugleich mattere geworden ist, zersetzt sich beim Erhitzen in der Kapillare etwa bei 180° unter Entwicklung von Joddämpten.

Das basische Kaliumsalz,

$$\overset{4.}{C}H_3.\overset{3.}{J}.\overset{2.}{K}O.C_9H_3N.\overset{5.}{S}O_3K + {}^1/_2H_2O,$$

durch Versetzen des neutralen Salzes mit genau noch 1 Mol. Aetzkali ist in Wasser sehr leicht löslich, und bildet ein gelblich weisses, fast farbloses krystallinisches Pulver, wie das entsprechende basische Natriumsalz. Von diesem unterscheidet es sich aber auch wieder durch einen Wassergehalt von $^1/_2$ Mol., den es, analog dem neutralen Kaliumsalz, erst über 100° und zwar vollständig erst beim Erhitzen auf 130° abgiebt. In der Capillare beginnt es bereits gegen 215° sich braun zu färben und Zersetzung zu erleiden. Die vollständige Zersetzung erfolgt jedoch auch für dieses Salz erst bei weit höherer Temperatur.

	Berechnet für $C_{10}H_6JNSO_4K_2 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,00	2,15 % (bei 130°)
K	17,3	16,9 „.

Das neutrale Ammoniumsalz,

$$\overset{4.}{C}H_3.\overset{3.}{O}H.\overset{2.}{J}.C_9H_3N.\overset{5.}{S}O_3.NH_4,$$

fällt aus den heissen Auflösungen der Säure sowohl in Ammoniak wie in kohlensaurem Ammoniak in Form von wasserfreien, kleinen, orangefarbigen Kryställchen, die sich zu einem Filz zusammenpressen.

	Berechnet für $C_{10}H_6JNSO_2NH_4$:	Gefunden:
N	7,33	7,7 %.

Das basische Ammoniumsalz lässt sich in fester Form ebenso wenig für unser Methylloretin, wie für das Loretin selbst, erhalten. In wässriger Lösung existiren solche basische Ammoniumsalze unzweifelhaft, wie daraus hervorgeht, dass die

gelben Lösungen des neutralen Salzes in Wasser auf Zusatz von weiterem Ammoniak, aber auch auf Zusatz eines grösseren Ueberschusses von Ammoniumcarbonat farblos werden.

Die Salze des Methyl-Loretins mit den alkalischen Erden werden, da sie in kaltem Wasser sämmtlich nur sehr wenig löslich sind, am einfachsten durch Fällen mittelst doppelter Umsetzung aus den Lösungen der Alkalisalze dargestellt. — Mit Ausnahme eigenthümlich wechselnder Verhältnisse im Wassergehalt entwickeln sie den entsprechenden Loretinsalzen gegenüber keine grosse Verschiedenheit; nur erleiden die neutralen, orangegelben Salze des Methyl-Loretins beim Erhitzen leichter, schon gegen 160°—170° Zersetzung; die fast farblosen, basischen Verbindungen zeigen dagegen auch wieder erst gegen 300° Zersetzung unter Jodentwicklung.

Das neutrale Calciumsalz,

$$(\overset{4.}{C}H_3 . \overset{3.}{J} . \overset{2.}{H}O . C_9H_3N . \overset{5.}{S}O_3)_2 . Ca,$$

scheidet sich in kleinen, orangefarbenen Kryställchen ab, die im Gegensatz zu dem neutralen Calcium-Loretinat nach dem Trocknen im Exsiccator vollkommen wasserfrei sind und auch beim Erhitzen auf 125° nichts an Gewicht verlieren. Gegen 170° beginnt das Salz unter Jodentbindung Zersetzung zu erleiden. Die bei 130° ohne Gewichtsabnahme getrocknete Substanz ergab bei der Calciumbestimmung (als Calciumsulfat gewogen) folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}J_2N_2O_8 . Ca$:	Gefunden:
Ca	5,20	5,05 %.

Das basische Calciumsalz, $\overset{4.}{C}H_3 . \overset{3.}{J} . \overset{2.}{O} . C_9H_3N . \overset{5.}{S}O_3$ (Ca), fällt als nahezu farbloses, krystallinisches Pulver aus, das kein Krystallwasser enthält, und beim Erhitzen im Trockenschrank eine gelbliche Färbung wohl in Folge der Bildung von etwas neutralem Salz annimmt. Die Analyse des exsiccatortrocknen Präparates führte zu folgendem Ergebniss.

	Berechnet für $C_{10}H_6JNSO_4 . Ca$:	Gefunden:
C	9,90	9,69 %.

Das neutrale Baryumsalz,

$$(\overset{4.}{C}H_3 . \overset{3.}{J} . \overset{2.}{H}O . C_9H_3N . \overset{5.}{S}O_3)_2 . Ba + H_2O,$$

erscheint ein wenig leichter löslich als das Calciumsalz. Es bildet kleine Kryställchen von mehr rothorangener Färbung, welche im exsiccatortrocknen Zustand beim Erhitzen im Trockenschrank auf 130° bis zur Gewichtsconstanz noch 1 Mol. Krystallwasser abgeben. — Bei den Analysen wurde gefunden für die im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}J_2N_2S_2O_8 : Ba + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,04	2,43 % (bei 130°).

Für die bei 130° getrocknete Substanz:

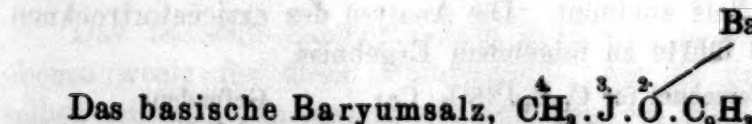
	Berechnet für $C_{20}H_{14}J_2N_2S_2O_8 . Ba$:	Gefunden:
Ba	15,8	15,60 %.

Uebrigens scheint das lufttrockne Salz noch 2 Mol. Wasser weiter zu enthalten, zu deren genauerem Nachweis allerdings noch directe Bestimmungen vorbehalten werden müssen. Bis jetzt liegt nur die folgende Beobachtung vor. Eine längere Zeit im Exsiccator (ohne Gewichtsbestimmuug) ausgetrocknete Substanz hatte vor der Analyse einige Zeit an freier Luft gelegen. Sie ergab nun, als sie in diesem Zustand der Basenbestimmung unterworfen wurde, um den Baryumgehalt auch der ungetrockneten Krystalle festzustellen, bei zwei Baryumbestimmungen Hrn. Dr. Kaufmann Resultate, die auf einen Wassergehalt von 3 Mol. hinweisen:

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{20}H_{14}J_2N_2S_2O_8 . Ba + 3H_2O$:	1.	2.
Ba	14,9	14,6	14,7 %.

Demnach hätte das exsiccatortrockne Salz beim Liegen an der Luft wieder 2 Mol. Wasser aus dieser aufgenommen. Der directe analytische Beweis für diese Beobachtung bleibt, wie schon gesagt, noch vorbehalten.

Das basische Baryumsalz,



ist ein der entsprechenden Calciumverbindung durchaus analoger

farbloser, feinkrystallinischer Niederschlag, der nach dem Trocknen im Exsiccator wasserfrei ist.

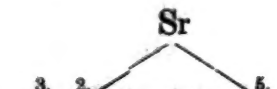
	Berechnet für $C_{10}H_8JNSO_4 . Ba$:	Gefunden:
Ba	27,5	27,6 %.

Das neutrale Strontiumsalz,

$$(\overset{4.}{C}H_3 . \overset{3.}{J} . \overset{2.}{H}O . C_9H_3N . \overset{5.}{S}O_3)_2 . Sr + H_2O,$$

scheidet sich als orangefarbiges Krystallpulver aus, welches nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank der gegebenen Formel mit 1 Mol. Krystallwasser entspricht, aber erst beim Erhitzen über 100° (bis 130°) dieses Mol. Wasser verliert. Dabei findet ein deutlich erkennbarer Umschlag der Farbe von Orange in Gelb statt.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}J_2N_2S_2O_8 . Sr + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,16	2,2 % (bei 130°)
Sr	10,4	10,24 „ .

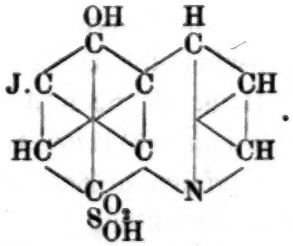
Das basische Strontiumsalz, $\overset{4.}{C}H_3 . \overset{3.}{J} . \overset{2.}{O} . C_9H_3N . \overset{5.}{S}O_3$, 

den 2 beschriebenen basischen Erdalkali-Salzen analog: farbloser, so gut wie unlöslicher Niederschlag, der im Exsiccator getrocknet, wasserfrei ist und beim Erhitzen in der Capillare erst gegen 300° unter Jodentwicklung sich zu zersetzen beginnt. Das exsiccatortrockne Präparat ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_8JNSO_4 . Sr$:	Gefunden:
Sr	19,33	19,00 %.

---

p-Jod-ana-oxychinolin-o-sulfonsäure:



Diese dem Loretin isomere Verbindung unterscheidet sich von diesem im Wesentlichen zunächst dadurch, dass sie Hydroxyl und Sulfongruppe an denselben Stellen, wie dieses Sulfongruppe und Hydroxyl, enthält, und dass in Folge dessen

das Jodatom nicht in die m-Stellung, sondern in die p-Stellung getreten ist. Es ist unsere Verbindung in gewissem Sinne also ein mit dem Benzolring umgekehrtes Loretin und daher der Name „Lorenit".

Wie in seinem ganzen Charakter, zeigt das Lorenit auch bezüglich seiner Darstellung die vollkommenste Analogie mit dem Loretin. Die beim Sulfoniren[1]) des ana-Oxychinolins quantitativ entstehende o-Sulfonsäure jodirt sich mit gleichfalls nahezu quantitativer Ausbeute nach der für die Darstellung des Loretins beschriebenen Jodirungsmethode.

Die p-Jod-ana-Oxychinolin-o-Sulfonsäure krystallisirt in wasserfreien, gelben Nadeln oder Blättchen, welche in Wasser leichter löslich sind, als die Krystalle des Loretins und des Methyl-Loretins. Um schöne grosse Krystalle zu erhalten, bedient man sich am besten reiner, concentrirter Schwefelsäure, in welcher sich beim Erhitzen grosse Mengen dieser Sulfonsäuren, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, auflösen. Giesst man diese Lösungen in Wasser, so scheiden sich die aufgelösten Mengen in krystallisirter Form wieder aus. Die Krystalle sind natürlich um so schöner, je langsamer ihre Bildung, beziehungsweise das Ausfallen derselben vor sich geht, was durch passende Wahl der Lösung und der Wassermenge in beliebiger Weise modificirt werden kann. Die Lösung zeigt in ihrer Farbe eine orange-röthliche Schattirung.

Die Beständigkeit dieser Verbindung ist eine weit grössere, als die des Methyl-Loretins und kann zum mindesten der des einfachen Loretins gleichgestellt werden. Es lassen sich z. B. die Lösungen der Salze des Lorenits ohne Schaden zu nehmen in vorsichtiger Weise auf dem Wasserbad einengen, während eine gleiche Operation mit den Salzen von Methyl-Loretin eine Jodabscheidung zur Folge haben würde.

Beim Erhitzen der trocknen Substanz im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen tritt erst gegen 210° unter Braunfärbung eine beginnende Zersetzung ein, welche gegen 230° unter Joddampfentwicklung beendet ist.

Die Verbrennung und Jodbestimmung der reinen Säure ergab folgende Resultate:

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 53, 338.

	Berechnet für $C_9H_6JNSO_4$:	Gefunden:
C	30,76	30,36 %
H	1,71	2,30 „
J	36,09	36,00 „ .

Die Salze des Lorenits bieten mancherlei Bemerkenswerthes. Auf ihre grosse Beständigkeit, sogar in Lösungen, ist schon oben hingewiesen worden. Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen zersetzen sich die neutralen Salze zwischen 190° und 250°, die basischen dagegen zeigen erst bei höheren Temperaturen eine deutliche Jodabscheidung. Ausgezeichnet sind die neutralen Salze durch ihre intensiven Farben.

Während die neutralen Salze des Loretins und Methyl-Loretins in trocknem Zustande orange bis gelb gefärbt sind, ist bei den neutralen Lorenitsalzen eine ausgesprochene rothe Farbe vorherrschend.

Die basischen Salze unterscheiden sich weniger von den entsprechenden Loretin-, beziehungsweise Methylloretin-Salzen. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind im Grossen und Ganzen dieselben geblieben.

Die Salze der alkalischen Erden wurden in gleicher Weise durch doppelte Umsetzungen aus den entsprechenden Alkalisalzen gewonnen.

Die Resultate der Analysen und einzelne Besonderheiten finden im Folgenden Erwähnung.

Das neutrale Natriumsalz, $\overset{5.}{HO}.\overset{4.}{J}.C_9H_4N.\overset{2.}{SO_3}Na$, krystallisirt in schönen glänzenden, intensiv carminrothen Blättchen, die in Wasser ziemlich löslich sind. Die im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Krystalle verlieren beim Erhitzen im Trockenschrank nichts mehr an Gewicht, sind daher wasserfrei. Ob die lufttrockne Substanz Krystallwasser (5 Mol.?) enthält, das sie im Exsiccator über Schwefelsäure abgiebt, bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Jedenfalls ändern die schön rothen Krystalle beim Trocknen im Exsiccator weder bemerkbar ihre Farbe noch verlieren sie dabei ihren Glanz, so dass es immerhin zweifelhaft gelassen werden muss, ob der bei einer Bestimmung gefundene Gewichtsverlust, der recht genau 5 Mol. Wasser entsprach, wirklich

auf einen Gehalt an Krystallwasser zurück geführt werden darf. Die im Exsiccater getrockneten Krystalle ergaben Herrn Dr. Kaufmann bei der Natriumbestimmung:

	Berechnet für $C_9H_5JNSO_4Na$:	Gefunden:
Na	6,16	5,99 %.

Das basische Natriumsalz,

$$NaO.\overset{5.}{\underset{}{}}\overset{4.}{J}.C_9H_4N.\overset{2.}{SO_3}Na + 4H_2O,$$

ist in Wasser leicht löslich und fällt als citronengelbes Krystallpulver beim Abkühlen der concentrirten Lösung. Bei seiner Darstellung ist daher ein Ueberschuss von Aetznatron zu vermeiden. Bei längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure färbt sich das Salz unter Verlust von 3 Mol. Wasser dunkler und das im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Präparat verliert beim Erhitzen auf 100°—120° 1 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4Na_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,35	3,92 %.

Die Natriumbestimmung des bei 120° entwässerten Salzes ergab:

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4Na_2$:	Gefunden:
Na	11,66	11,92 %.

Das neutrale Kaliumsalz,

$$\overset{5.}{HO}.\overset{4.}{J}.C_9H_4N.\overset{2.}{SO_3}K + 2H_2O,$$

krystallisirt in kleinen, glänzenden, orangefarbenen Kryställchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Dies Wasser giebt das Salz unter Verlust der frischen Orangefarbe wenigstens zum Theil schon beim längern Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure ab, ganz beim Trocknen im Trockenschrank auf 100°.

	Berechnet für $C_9H_5JNSO_4K + 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
H_2O	8,4	7,78	7,99 %.

Das bei 100° entwässerte Präparat ergab Hrn. Dr. Kaufmann bei der Analyse:

	Berechnet für $C_9H_5JNSO_4K$:	Gefunden: 1.	2.
K	10,02	10,2	10,50 %.

Das basische Kaliumsalz,

$$\overset{5.}{KO}.\overset{4.}{J}.C_9H_4N.\overset{2.}{SO_3}K + xH_2O\,(?),$$

ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und zeichnet sich vor allen andern basischen Salzen der ganzen Loretingruppe durch grosse Unbeständigkeit insofern aus, als es schon durch die Kohlensäure der Luft Zerlegung erfährt und unter Verlust des zweiten Kaliumatomes in das neutrale Kaliumsalz übergeführt wird. Zur sicheren Darstellung der basischen Verbindung ist es daher kaum zu umgehen, einen Ueberschuss von Aetzkali anzuwenden; am bequemsten trägt man 1 Mol. Lorenit in die etwa 3 Mol. Kalihydrat entsprechende Menge einer heissen, concentrirten Lauge ein. Beim Abkühlen erstarrt dann, wenn die Concentration eine genügende war, das ganze Reactionsgemisch zu einer citronengelben, krystallinischen Masse, die nach dem Abfiltriren der Mutterlauge in Wasser ausserordentlich leicht löslich, in Alkohol aber fast ganz unlöslich ist, so dass man das basische Salz durch Auswaschen mit letzterem leicht isoliren und rein gewinnen kann, vorausgesetzt, dass während des Auswaschens und des Trocknens der Zutritt von Kohlensäure ausgeschlossen ist. Denn nicht nur die gelben Lösungen der basischen Verbindung erleiden an kohlensäurehaltiger Luft diese Zersetzung, welche gar bald in den oberen Schichten die Bildung des neutralen Kalisalzes durch den Umschlag der gelben Farbe in das charakteristische Orange erkennen lässt, sondern auch das feste Salz, namentlich schnell im noch feuchten Zustand, unterliegt sehr bald dem zersetzenden Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure, so dass die gelben Krystallaggregate der basischen Verbindung beim Liegen an feuchter, kohlensäurereicher Luft zusehends in das orangefarbene, neutrale Kaliumsalz übergehen.

Die gelben Krystalle des basischen Kalium-Lorenitats scheinen Krystallwasser zu enthalten, wenigstens nehmen sie beim Erhitzen im Trockenschrank auf 100° unter geringem Gewichtsverlust statt der gelben eine eigenthümliche graue Farbe an.

Bei der Kaliumbestimmung eines derartigen Präparates erhielt Dr. Kaufmann folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4K_2$:	Gefunden:
K	18,28	17,98 %.

Das neutrale Calciumsalz,

$$(\overset{5.}{H}O.\overset{4.}{J}.C_9H_4N.\overset{2.}{S}O_3)_2.Ca + xH_2O,$$

ist in Wasser schwer löslich und wird leicht durch doppelte Umsetzung rein erhalten. Versetzt man die verdünnte Lösung eines neutralen Alkali-Lorenitates mit Chlorcalciumlösung, so zeigt das Gemisch sofort eine auffallend dunklere, braunröthliche Farbe und das Calciumsalz fällt als orangerother, krystallinischer Niederschlag aus, der 4—5 Mol. Krystallwasser enthält. Während ein Theil des Wassers schon beim Trocknen im Exsiccator entweicht, bedarf es zum vollkommenen Entwässern des Salzes des Erhitzens über 100°. Genau konnten die Verhältnisse noch nicht festgestellt werden. — Die Metallbestimmung eines lufttrocknen Präparates lieferte Hrn. Dr. Kaufmann folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{18}H_{10}J_2N_3S_2O_8.Ca+5H_2O$:	Gefunden:
Ca	4,7	4,65 %.

Das basische Calciumsalz, $\overset{5.}{O}(\overset{4.}{J}.C_9H_4N.\overset{2.}{S}O_3)_2Ca + 4H_2O$,

aus den heissen Lösungen der basischen Alkalisalze durch Umsetzung mit Chlorcalcium dargestellt, scheidet sich in schönen gelben Krystallnadeln ab, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Von diesem verlieren sie 1 Mol. im Exsiccator, indem sie dabei zu einem braunen Pulver zerfallen. Das im Exsiccator getrocknete Salz giebt die letzten 3 Mol. Wasser erst beim Erhitzen auf 110°—130° ab, und zwar ergab ein derartiges, exsiccatortrocknes Präparat bei der Entwässerung folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4.Ca+3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	12,19	11,94 %.

Die wasserfreie Substanz führte bei der Calciumbestimmung zu folgendem Ergebniss:

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4.Ca$:	Gefunden:
Ca	10,25	10,02 %.

Das neutrale Baryumsalz, $(\overset{4.}{J}.H\overset{5.}{O}.C_9H_4N.SO_3)_2.Ba$, fällt bei der doppelten Umsetzung als intensiv ziegelrother, krystallisirter Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält:

	Berechnet für $C_{18}H_{10}J_2N_2S_2O_8.Ba$:	Gefunden:
Ba	16,3 %	16,06 %.

Das basische Baryumsalz, $\overset{4.}{J}.\overset{5.}{O}.C_9H_4N.\overset{2.}{SO_3}Ba$, bildet einen gelblich weissen Niederschlag, der gleichfalls Krystallwasser nicht enthält.

	Berechnet für $C_9H_4JNSO_4.Ba$:	Gefunden:
Ba	28,2	28,6 %.

Die beiden Strontiumsalze, von denen das neutrale ein ziegelrothes Krystallpulver (für die bei 140° entwässerte Substanz gefunden: Sr = 11,4 %, berechnet 11,1 %) ist, das basische dagegen einen gelblich weissen Niederschlag darstellt, scheinen wieder beide Krystallwasser zu enthalten. Doch müssen bestimmtere Angaben noch den weiteren Untersuchungen, die mit grösseren Mengen Substanz in Angriff genommen sind, vorbehalten bleiben, wie denn überhaupt diese eigenthümlichen Erscheinungen in den Krystallwasser- und Färbungs-Verhältnissen der correspondirenden Loretin-, Methyl-Loretin- und Lorenit-Salze zu einem wiederholten, systematisch durchgeführten Studium der entsprechenden Verbindungen auffordern mussten. — Dabei sollen dann zunächst auch die Wismuthderivate der drei genannten Loretine näher mit in Betracht gezogen werden, von denen bekanntlich das Loretin-Wismuth auf Grund seiner, von jeder reizenden Nebenwirkung freien, antiseptischen Eigenschaften in der Chirurgie sich bereits Anerkennung erworben hat.

Ueber vergleichende Untersuchungen, welche Dr. Kaufmann bezüglich der physiologischen, sowie der bakteriologischen Wirkung und Bedeutung der drei beschriebenen Jodoxysulfonsäuren ausgeführt hat und mit denen er zum Theil noch beschäftigt ist, wird derselbe an anderem Orte eingehend berichten. Hier sei nur die Thatsache nochmals hervorgehoben, dass bei

der nur äusseren Anwendung der Loretinpräparate bei der Wundbehandlung niemals Jod im Harn, in keiner Form, weder in anorganischer noch in organischer Verbindung beobachtet worden ist. Demgegenüber zeigen bei innerlicher Verabreichung alle drei Jodoxysulfonsäuren eine durchaus abweichende Wirkung, insofern sie nicht nur bei grösseren Gaben, sondern je nach Umständen auch bei geringeren Dosen, je nach der Individualität der Versuchsthiere, zuweilen aber auch an demselben Individuum das Auftreten von Jod im Harn in wechselnder Weise und Form veranlassen. — Je nachdem das Jod aber als Jodwasserstoffsäure (wie im Jodkalium) oder in organischer Bindung vorhanden ist, gelingt der Nachweis und die vollständige Abscheidung des Jodes nach der gewöhnlichen Methode mittelst Salpetersäure verschieden leicht und im ersteren Fall reicht unter sonst gleichen Verhältnissen zur vollständigen Abscheidung eine viel verdünntere Salpetersäure aus, als im letzteren Fall nur zum qualitativen Nachweis erforderlich sein kann. Zu welchen Irrthümern es führen kann, wenn für die Jodbestimmung auf gut Glück in beliebiger Menge eventuell verschieden starke Salpetersäure genommen wird, dafür liessen sich wohl leicht zahlreiche Beispiele anführen.

Wir haben in einer systematisch angeordneten Versuchsreihe die verschiedenen Mengen verschieden starker Salpetersäure bestimmt, welche nöthig sind, um dieselbe Menge Jod in Form von I Loretin, II Methyl-Loretin und III Jodkalium unter sonst gleichen Verhältnissen zur quantitativen Abscheidung zu bringen, und stellen die Resultate dieser Bestimmungen zum Schluss dieser Mittheilung in der folgenden tabellarischen Uebersicht kurz zusammen.

Je 300 Ccm. normaler frischer Menschenharn (im spec. Gew. von 1,021—1,019 bei 17°—17,5° für die verschiedenen Versuchsflüssigkeiten wechselnd) wurden versetzt mit:

I. 0,33 Grm. Loretin, enthaltend 0,12 Grm. Jod,
II. 0,344 Grm. Methyl-Loretin, enthaltend 0,12 Grm. Jod,
III. 0,156 Grm. Jodkalium, enthaltend 0,12 Grm. Jod.

Von diesen drei Versuchslösungen wurden für jeden der folgenden Versuche 50 Ccm. (enthaltend 0,02 Grm. Jod) mit

10 Ccm. Schwefelkohlenstoff versetzt und unter Erwärmen auf 40°—50° und fortwährendem Umschütteln so lange Salpetersäure der betreffenden Concentration aus einer Bürette zugegeben, bis sich die Beendigung der Reaction an einer herausgenommenen Probe der Flüssigkeit durch das Ausbleiben einer weiteren Jodausscheidung feststellen liess.

Während sich in den für Loretin und Methyl-Loretin zur vollständigen Jodausscheidung aus je 1 Mol. nöthigen Mengen, namentlich bei den verdünnteren Salpetersäuren kein nennenswerther Unterschied ergeben hat, stellen sich die Zahlen für die zur vollständigen Zersetzung des die gleiche Menge Jod enthaltenden Jodkaliums erforderlichen Mengen der verschiedenen Salpetersäuren ganz wesentlich geringer. Im Durchschnitt betragen sie etwa $^1/_6$—$^1/_8$ von den für Loretin und Methyl-Loretin gefundenen.

Wie die folgende Tabelle zeigt, haben wir die Versuche ausgeführt: a) mit 5procent., b) mit 10procent. Salpetersäure, c) mit Säure vom spec. Gew. 1,3 und d) mit rother rauchender Säure vom spec. Gew. 1,5.

I. 0,02 Grm. Jod als Loretin.

Salpetersäure		Salpetersäure	
5 %	10 %	1,3 spec. Gew.	1,5 spec. Gew.
Erst nach Zusatz von 250—300 Ccm. tritt schwache Färbung des CS_2 ein. — Endreaction nicht bestimmbar.	Es genügen: 120—140 Ccm., um alles Jod ausscheiden.	Es genügen: 30—40 Ccm. zur vollständigen Jodausscheidung.	Nach Zugabe von 5—8 Ccm. Reaction beendigt. Erwärmen nicht nöthig.

II. 0,02 Grm. Jod als Methyl-Loretin.

Wie oben.	Wie oben.	40 Ccm.	3—5 Ccm.

III. 0,02 Grm. Jod als Jodkalium.

Es genügen: 60—70 Ccm. zur vollständigen Jodausscheidung.	Es genügen: 15—20 Ccm. zur vollständigen Zersetzung.	Es werden erfordert: 5—6 Ccm. zur vollständigen Jodausscheidung.	Es genügen einige Tropfen, um alles Jod freizumachen.

Freiburg i. B., Anfang Juni 1897.

Ueber die Dissociationswärme der Elementarmoleküle;

von

W. Vaubel.

Bisher ist es nur in wenigen Fällen möglich gewesen, diejenige Kraft in Wärmeeinheiten auszudrücken, mit welcher die Moleküle der Elemente zusammengehalten werden, und deshalb sagt uns eine derartige Gleichung wie

$$H_2, O = H_2O + 684\ K \quad \text{oder} \quad C, O = CO + 263\ K$$

nur, wie viel K bei der Vereinigung von H_2 mit O, bezw. C mit O frei werden. Diejenige Arbeit dagegen, welche geleistet wird, um die Moleküle H_2, O_2 oder C_x in die Einzelatome zu zerlegen, war für uns nicht messbar. Jedoch ist es gelungen, für das eine oder andere Element die betreffende Dissociationswärme zu berechnen, deren Werth je nach den Voraussetzungen mehr oder minder grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Von einer Hypothese ausgehend, nämlich der Gleichheit der Materie, sowie gleicher Dichte derselben in den Elementen, folgerte ich[1]), dass die Kräfte, mit welcher die Elementaratome in den Molekülen zusammengehalten werden, im Verhältnisse der Atomgewichte zu einander stehen müssen. Wäre die Materie der Elemente und demgemäss wahrscheinlich auch die Dichte eine verschiedene, so wären wir, da wir es bei der chemischen Verwandtschaft mit einer nur auf sehr geringe Entfernung wirkenden Kraft zu thun haben, gezwungen anzunehmen, dass dieselbe auch bei den einzelnen Elementarmolekülen für die Einheit der Masse eine verschiedene Grösse besitzt, da ja in diesem Falle die Entfernung der Schwerpunkte eine sehr verschiedene sein könnte.

Die Kraft, mit der die Atome in den Elementarmolekülen zusammengehalten werden, erfährt eine mehr oder minder grosse Aenderung durch die Atombewegungen im Molekül und die daraus hervorgehenden Bewegungen des Gesammtmoleküls, die Molekularbewegungen. Dieselben werden am geringsten sein bei den festen Körpern, grösser bei den flüssigen und dementsprechend auch den gasförmigen. Wir müssen also

[1]) Vergl. Chem. Ztg. 1897. Nr. 12.

zunächst versuchen, bei den festen Körpern Anhaltspunkte für die Grösse der die Atome in den Elementarmolekülen zusammenhaltenden Kraft zu gewinnen, also bei solchen, bei denen die Atombewegungen die Grösse dieser Kraft nicht allzusehr beeinträchtigen.

Mir ist es gelungen, aus den bei der Bildung der Quecksilber-, bezw. Kupferoxydverbindung auftretenden Wärmetönungen die Wärmemenge zu berechnen, die nöthig ist, um 1 Mol. Hg_2, bezw. Cu_2 in die Atome zu zerlegen. Wir haben folgende Umsetzungsgleichungen:

$$\begin{aligned} 2Cu_2 + O_2 &= 2Cu_2O + 816\ K \\ Cu_2 + O_2 &= 2CuO + 744\ K \\ &\qquad\qquad 72\ K. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2Hg_2 + O_2 &= 2Hg_2O + 640\ K \\ Hg_2 + O_2 &= 2HgO + 412\ K \\ &\qquad\qquad 228\ K. \end{aligned}$$

Die hier auftretenden Differenzen geben an, eine wie grosse Wärmemenge frei wird bei der Trennung der Metallmoleküle in ihre Atome, oder es sind vielmehr, wie ich nachher zeigen werde, Verhältnisszahlen. Dabei wird, unter Regelung eines kleinen Fehlers, vorausgesetzt, dass bei der Bildung der Oxydverbindung ($Hg + O$) gerade so viel Wärme frei wird, als bei derjenigen der Oxydulverbindung ($Hg_2 + O$). Dass die Differenz zur Trennung der Metallmoleküle verwandt wird, ist sehr wahrscheinlich, da ja der für die Trennung des Sauerstoffmoleküls zu verwendende Betrag bei beiden gleichmässig auftritt. Diese Voraussetzung hat auch eine gewisse Berechtigung. Wir können z. B. annehmen, dass die Oxydulverbindung in folgender Weise zusammengesetzt ist:

$$2Hg_2 + O_2 = 2Hg_2O = (2HgO + Hg_2).$$

Nimmt das Hg_2O noch ein Sauerstoffatom auf, so muss erst wieder eine Trennung von Hg und HgO stattfinden; alsdann haben wir aber dieselbe Reaction, wie bei der Bildung des Oxyds. Dies alles gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass das Sauerstoffatom in beiden Fällen gleichwerthige Schwingungen auszuführen vermag, was in anbetracht des festen Aggregatzustandes der entstehenden Verbindungen als wahrscheinlich gelten kann, wobei die Annahme gilt, dass in der Verbindung Hg_2O die gegenseitigen Bewegungen der Hg-Atome und die

daraus sich etwa ergebenden Störungen der Schwingungen des Sauerstoffatoms sehr geringfügige sind.

Die oben mitgetheilten Differenzen der Wärmetönungen der Oxyd- und Oxydulverbindungen stehen nun im Verhältniss der Atomgewichte:

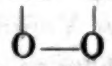
$$\begin{matrix} Cu & Hg \\ 63 : 200 = 72 : 228. \end{matrix}$$

Für die Zerlegung des Jodmoleküls hat Boltzmann[1]) aus den von Crafts und Meier[2]) beobachteten Daten der Dissociation des Dampfmoleküls die Zahl von 285 K. berechnet.

$$J_2 = 2J - 285 \text{ K.}$$

Vergleichen wir diese Zahl mit den obigen für die Zerlegung des Kupfer-, bezw. Quecksilbermoleküls gefundenen, so beträgt die für das Jodmolekül berechnete Dissociationswärme das Doppelte der aus dem Atomgewicht zu berechnenden Verhältnisszahl. Da aber die Zersetzungsgrösse für das Jodmolekül auf hypothesenfreiem Wege erhalten worden ist, so müssen wir unsere Zahlen für Quecksilber und Kupfer verdoppeln. Um die doppelt so grosse Zahl für die Zersetzungswärme zu erhalten, können wir zunächst annehmen, dass das Molekül des festen, bezw. flüssigen Quecksilbers, bezw. des festen Kupfers aus zwei Atomen besteht. Findet nun die Bildung des Oxyduls in der Weise statt, dass Cu—Cu entsteht

und die des Oxyds in der Art, dass wir



erhalten, so müssen wir also für Oxydul und Oxyd in dem Metallmolekül je eine Valenz frei machen. Da aber der Vergleich nur für den Fall durchführbar ist, dass gleich viel Sauerstoff bei beiden Reactionen zur Wirkung kommt, so haben wir folgende Gleichungen:

$$2(Cu \equiv Cu) + O_2 = 2\left(\begin{matrix} Cu—Cu \\ \diagdown\diagup \\ O \end{matrix}\right) + 816 \text{ K.}$$

$$(Cu \equiv Cu) + O_2 = \begin{matrix} Cu—Cu \\ | \quad | \\ O—O \end{matrix} + 744 \text{ K.}$$

---

[1]) Wied. Ann. 258, 32.

[2]) Ber. 13, 851.

In jedem Kupfermolekül ist je eine Valenz gelöst worden. Da wir jedoch bei der Oxydulverbindung zwei Kupfermoleküle, bei der Oxydverbindung nur ein Kupfermolekül haben, so erhalten wir als Differenz diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um eine Valenz von Cu = Cu, bezw. Hg = Hg zu lösen, und müssen demgemäss diese Grösse für die Trennung von zwei Valenzen, bezw. der Dissociation des Moleküls in die beiden Atome verdoppeln. Hätten wir für das Cu, bezw. Hg-Molekül eine grössere Anzahl von Atomen angenommen, so wären wir zu derselben Zahl gekommen. Ausserdem ist bei der Bildung der Oxydverbindung noch die Voraussetzung gemacht worden, dass das Sauerstoffmolekül vor der Reaction völlig zerlegt worden ist. Alsdann ist jedoch immerhin noch eine kleine Differenz vorhanden, auf die ich in einer späteren Arbeit zurückkommen werde.

Die zur Zerlegung der betreffenden Moleküle nöthige Wärmemenge beträgt also für:

J_2	285 K.
Cu_2	144 K.
Hg_2	446 K.

Diese Zahlen stehen aber, wie schon erwähnt, im Verhältniss der Atomgewichtszahlen.

Mit den Elementen vergleichbar ist das Stickstofftetroxyd, welches leicht in $2NO_2$ zerfällt. Aus der Dissociation dieses Moleküls haben Berthelot und Ogier berechnet, dass zur Zerlegung des Moleküls N_2O_4 in $2NO_2$ 106 K. nöthig sind. Aus unseren Zahlen berechnet sich in vorzüglicher Uebereinstimmung damit

$$\begin{array}{l} Hg_2 : N_2O_4 \\ 400 : 92 = 456 : x, \quad x = 104{,}9, \end{array}$$

während nach der Berechnung Boltzmann's[1]) 135,5 K verbraucht werden.

Mit diesen Resultaten steht die von E. Wiedemann[2]) ausgeführte Berechnung der Zerlegungswärme des Wasserstoffmoleküls nicht in Uebereinstimmung. Wiedemann legte seinen Betrachtungen die von ihm ausgeführte Temperaturbeobachtung des Uebergangs des Bandenspectrums des Wasser-

[1]) A. a. O.

[2]) Wied. Ann. **246**, 233 u. 253; **254**, 509.

stoffs in das Linienspectrum zu Grunde. Unter der Annahme, dass bei diesem Punkte auch das Wasserstoffmolekül in seine Atome zerfalle, berechnet dieser Forscher als Zersetzungswärme 2320 K, wobei Ostwald[1]) noch eine Correction von −690 K anbringt für Erwärmung auf die betreffende Temperatur (4000°), so dass immerhin noch 1630 K übrig bleiben, während sich aus den obigen Zahlen ein ca. 800 Mal kleinerer Werth berechnet, nämlich

$$H_2 = 2H - 2{,}4 \text{ K.}$$

Die Voraussetzungen, unter denen Wiedemann seine Zahl berechnete, sind sehr hypothetische. Immerhin mag ja die Temperatur von 4000° diejenige sein, bei der die Zerlegung des Wasserstoffmoleküls in die Atome stattfindet. Der überwiegende Theil der zugeführten Wärme, um eine Temperatur von 4000° zu erhalten, wird jedoch sicherlich zu Atom-, bezw. Molekularbewegungen verbraucht worden sein.

H. Jahn[2]) folgerte aus seinen Beobachtungen über die an den Electroden polarisirter Zersetzungszellen lokalisirten Wärmetönungen, dass der Uebergang von gasförmigem Wasserstoff in Wasserstoffionen von keiner nennenswerthen Wärmetönung begleitet ist. Da die oben angeführte Zahl von 2,4 K in Folge der Atombewegungen in den Wasserstoffmolekülen in Wirklichkeit eine Correction erfahren dürfte, bin ich mit Jahn in ziemlicher Uebereinstimmung.

Nachdem vorher gezeigt worden ist, dass in einigen Fällen die auf verschiedenen Wegen und unter verschiedenen Voraussetzungen gefundenen Zahlen völlig gleich sind, will ich noch darauf aufmersam machen, dass der für die Oxydbildung gültigen Verhältnisszahlen in anderen Beziehungen keine Gültigkeit besitzen. So haben wir z. B. für die Bildung der Halogenverbindungen des Kupfers und Quecksilbers folgende Werthe:

a) $2Cu_2 + 2Cl_2 = 2Cu_2Cl_2 + 4{,}329 = 1316$ K.
$Cu_2 + 2Cl_2 = 2CuCl_2 + 2{,}516 = 1032$ K.
Differenz = 284 K.

b) $2Cu_2 + 2Br_2 = 2Cu_2Br_2 + 4{,}250 = 1000$ K.
$Cu_2 + 2Br_2 = 2CuBr_2 + 2{,}326 = 652$ K.
Differenz = 348 K.

[1]) Allg. Ch. 2, 95.
[2]) Zeitschr. f. phys. Ch. 18, 399.

c) $2Hg_2 + 2Cl_2 = 2Hg_2Cl_2 + 4{,}314 = 1256$ K.
$Hg_2 + 2Cl_2 = 2HgCl_2 + 2{,}533 = 1066$ K.
Differenz = 190 K.

d) $2Hg_2 + 2Br_2 = 2Hg_2Br_2 + 4{,}241 = 964$ K.
$Hg_2 + 2Br_2 = 2HgBr_2 + 1{,}405 = 810$ K.
Differenz = 154 K.

e) $2Hg_2 + 2J_2 = 2Hg_2J_2 + 4{,}141 = 564$ K.
$Hg_2 + 2J_2 = 2HgJ_2 + 2{,}242 = 484$ K.
Differenz = 80 K.

Wir haben demnach folgende Differenzen:

	Cu:	Hg:
Chlorverbindungen	284 K.	190 K.
Bromverbindungen	348 K.	154 K.
Jodverbindungen	—	80 K.
Sauerstoffverbindungen	72 K.	228 K.

Die bei der Bildung der Halogenverbindungen auftretenden Differenzen sind also fast völlig regellos. Auch wenn wir die von Varet[1]) vor einiger Zeit veröffentlichten Daten für die Bildung der Quecksilberhalogenverbindung zu Grunde legen, erhalten wir keine besseren Resultate, da die anzubringenden Correcturen nur geringfügige sind. Es bleibt somit, falls unsere obigen, für ein Gesetz der im Verhältniss der Atomgewichte stehenden Dissociationswärmen der Elementarmoleküle sprechenden Zahlen allgemeine Gültigkeit beanspruchen können, nur die Annahme übrig, dass bei der Bildung der Salze noch andere Kräfte und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach electrische Kräfte ihr Spiel treiben, wodurch die betreffenden Differenzzahlen mehr oder minder beeinflusst werden. Für die Oxyde würde diese Ursache wegfallen, und hier würde, wie dies ja auch thatsächlich der Fall ist, das betreffende Gesetz in unverfälschter Form zum Ausdruck kommen.

[1]) Compt. rend. **120**, 620—622 u. 921—923.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XVII. Zur Kenntniss isomerer Diazoamidoverbindungen;

von

R. Walther.

In der interessanten Abhandlung von Hantzsch über dieses Thema wird mir die Aufstellung der Formel $RN{<}^{NR}_{NH}$ für die Diazoamidoverbindungen zugeschrieben.[1]) Wenn Hantzsch angiebt, dass diese Formel in Widerspruch stehe mit ziemlich allen Eigenschaften genannter Körper, so theile ich diese Meinung vollkommen; eine solche Structur kann mit den so ausgeprägt typischen Eigenschaften der Diazokörper nicht in Einklang gebracht werden. Irre ich nicht, so wurde obige Formel übrigens von Hantzsch selbst zum ersten Male gelegentlich der früheren vermeintlichen Entdeckung isomerer Diazoamidoverbindungen aufgestellt und verworfen.

Die von mir empfohlene Formel stellt sich ganz anders dar.[2]) Bei Annahme eines pentavalenten Stickstoffatoms in der salpetrigen Säure gestaltet sich die Bildung des Diazobenzolchlorids folgendermassen:

$$C_6H_5NH_2 + O{=}NH = C_6H_5\overset{H}{\underset{Cl}{N}}-\overset{H}{\underset{OH}{N}}=O = C_6H_5\overset{H}{\underset{Cl}{N}}=\overset{H}{N}=O + H_2O.$$

Für das freie Diazobenzol würde sich dann die Constitution

$$C_6H_5NH.\overset{H}{\underset{OH}{N}}=O \quad \text{oder} \quad C_6H_5N=\overset{H}{N}=O$$

ergeben.

---

[1]) Ber. **30**, 1394, resp. 1462. Aus Versehen ist dort *C.* Walther gedruckt. In V. Meyer's Lehrbuch ist der auf mich bezügliche Passus etwas unklar ausgedrückt, keineswegs wird mir aber dort die Aufstellung obiger Formel zugesprochen.

[2]) Dies. Journ. [2] **51**, 531.

Die Verkuppelung von Diazobenzol mit Anilin verläuft endlich nach folgendem Schema:

$$C_6H_5N = \overset{H}{N} = O + H_2N.C_6H_5 = C_6H_5N = \underset{OH}{\overset{H}{N}} = NHC_6H_5 =$$

$$C_6H_5N = \overset{H}{N} = NC_6H_5 + H_2O.$$

Diese Formel ist die von mir aufgestellte, sie ist eine rein symmetrische, aber gerade darin und im Vorhandensein der doppelten Bindungen sehe ich im Gegensatz zu Hantzsch und V. Meyer ihren Werth. Nur eine Reaction spricht scheinbar ernstlich gegen den symmetrischen Bau der einschläglichen Verbindungen: die Phenylisocyanatreaction von Goldschmidt, mit Hülfe dieser soll ja die jeweilig vorliegende Constitution der verschiedenen untersuchten Diazoamidoverbindungen festgelegt sein. Aber ich habe der Vermuthung immer Raum gegeben, dass diese Reaction ebenso wenig beweiskräftig ist, wie es etwa die Methylirung des iso-Nitrodiazobenzolkaliums war. Die Wirkung des Phenylisocyanats ist eine rein additionelle, und bei solchen Processen ist der Gang der chemischen Reaction noch weniger durchsichtig und klar als bei Substitutionsvorgängen. Daher kommt es auch, dass die Beckmann'sche Formel für die Isoaldoxime für viele Chemiker nicht definitiv gefallen ist. Wir haben den Gesetzen der Natur eben doch noch zu wenig abgelauscht, als dass verallgemeinernde apodiktische Behauptungen in der synthetischen Chemie a priori unfehlbare Geltung haben.

Wenn sog. normales Bromdiazoamidobenzol vom Schmelzpunkt 104° von der Constitution $C_6H_5N:N.NHC_6H_4Br$ mit Phenylisocyanat einen Harnstoffabkömmling ergiebt, welcher bei der Spaltung mit Säuren fast nur Monobromdiphenylharnstoff liefert[1]), so kann man daraus schliessen, dass primär das Wasserstoffatom, welches bei der Addition gewandert ist, am Bromphenylaminkern sass, aber zu dieser Annahme ist man nicht eben gezwungen, denn es kann dieses Wasserstoffatom

[1]) Die Schmelzpunktsverhältnisse dieses Körpers sind auffallende: nach oberflächlicher Reinigung mit Ligroïn schmilzt der Harnstoff bei 115° unter Verpuffung. Nach der Krystallisation aus Aceton liegt der Schmelzpunkt bdi 132°, aber die Verpuffungseigenschaft scheint dem Körper verloren gegangen zu sein. Ber. 30, 1405.

auch an anderer Stelle gesessen haben, aber aus inneren Gründen, deren Kenntniss uns vorläufig noch entzogen ist, kann dennoch der Harnstoffrest auch so, in der angegebenen Weise reagiren. Giebt doch auch Isodiazoamidobrombenzol vom Schmelzp. 79° und von der angenommenen Constitution

$$C_6H_5NH.N:NC_6H_4Br$$

das mit obigem identische Additionsprodukt. Also auch hier addirt sich der Harnstoffrest an das Stickstoffatom, welches im bromirten Phenylrest sitzt, welches aber Wasserstoff nicht enthielt.

Schreibt man der Phenylisocyanatreaction Beweiskraft zu, so wäre man consequenter Weise veranlasst, für die genannten Normal- und Isodiazoamidokörper dieselbe Constitution anzunehmen. Diese Annahme wäre folgerichtig aber auch folgenschwer.

Zur Erklärung der beobachteten Isomerien schliesst Hantzsch Stereoisomerie vollkommen aus; eine Ueberführung des einen Isomeren in den anderen, konnte nicht erzielt werden; vor allem konnte aber der Isomeriefall an dem reinen Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_3(H)C_6H_5$, nicht beobachtet werden.

Ich selbst bemühte mich schon seit längerer Zeit, ein isomeres Diazoamidobenzol aufzufinden. Bei einer dieser Gelegenheiten lernte ich auch die gute Reinigungsmethode kennen, wie sie Hantzsch angiebt.[1]) Das so erzielte Präparat schmolz nach einer früheren Aufzeichnung bei 100°, zeigt aber gegenwärtig den Schmelzp. 98°.

Weiterhin suchte ich in dem gewöhnlichen Rohdiazoamidobenzol nach einem Isomeren. Die Veranlassung hierzu gab der Umstand, dass die Literaturangaben über den Schmelzpunkt dieses so oft dargestellten Diazoamidokörpers auffallend verschieden sind, ferner aber die Erwägung, dass nach der oben gegebenen Entstehungsgleichung in demselben Ansatz wohl zwei Diazoamidobenzole

1. $C_6H_5N = NH = NC_6H_5$,
2. $C_6H_5N = N - NH.C_6H_5$,

sich bilden können.

Es gelang auch thatsächlich, durch kalte Petrolätherauszüge einen Körper zu isoliren, von dem ich, nach den Untersuchungsergebnissen, wohl berechtigt zu sein glaube, ihn als isomeres Diazoamidobenzol ansprechen zu können. Die Bedingungen

[1]) A. a. O. S. 1399.

zur Bildung des Körpers entziehen sich noch dem Einblicke, die Menge, die bis jetzt isolirt werden konnte, ist sehr gering.

Dieses isomere Diazoamidobenzol stellt sich entweder als gelb gefärbte, glänzende Prismen oder als kleine, derbe, gebräunte Prismen dar. Die ersteren schmelzen glatt bei 80°—81°, die letzteren fangen schon etwas tiefer an zusammenzusintern, verflüssigen sich dann aber auch zwischen 79°—80°. Der Schmelzpunkt ganz einwandfreien Materials liegt also möglicher Weise unter 80°. Bisdiazoamidobenzol ist trotz des fast gleichen Schmelzpunktes ausgeschlossen, da der Körper nicht mehr zersetzlich, als Diazoamidobenzol selbst, ist. Die Analyse zeigt die Isomerie mit Diazoamidobenzol.

0,5293 Grm. Substanz gaben 0,1985 Grm. CO_2 und 0,0970 Grm. H_2O.
0,1561 Grm. gaben bei 22° und e69 Mm. Druck 29,4 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,09	72,72 %
H	5,55	5,76 „
N	21,31	21,52 „

Verunreinigung des Diazoamidobenzols mit Amidoazobenzol wird kaum die Ursache sein, dass der Schmelzpunkt des ersteren in der angegebenen Weise herabgedrückt wird. Die Annahme, dass ein isomeres Diazoamidobenzol vorliegt, kann vorläufig durch folgende interessante Daten gestützt werden:

Lässt man den Körper nach dem Schmelzen wieder erstarren, so schmilzt er danach bei 90°—91°.

Lässt man den Körper nach dem Schmelzen bei 81° noch einige Minuten bei gleicher Temperatur, so beginnt derselbe alsbald wieder zu erstarren, selbst wenn die Temperatur einige Grade über Schmelztemperatur emporgeht. Der erneute Schmelzpunkt liegt dann bei 90°—91°.

Eine kalt hergestellte Ligroïnlösung (Siedep. des Ligroïns ca. 80°) wurde ganz kurze Zeit erhitzt und dann bei Zimmertemperatur der totalen Verdunstung überlassen, der Körper schmolz bei 83°—88°.

Eine Benzollösung 2—3 Minuten lang gekocht, hinterlässt beim totalen Verdunsten einen Körper vom Schmelzp. 88°—95°.

Eine kalt hergestellte alkoholische Lösung wird sofort total mit Wasser übersättigt, die ausfallenden Nadeln zeigen den Schmelzp. 88°—93°. Diese Ausfällung nochmals zur Lösung gebracht und nach wenigen Minuten total ausgefällt, zeigt den Schmelzp. 97°—98°.

Eine Probe, in absolutem Alkohol gekocht, besass den Schmelzp. 84°—90°, aber die Schmelze ist sehr dunkel gefärbt.

Die Löslichkeit des isomeren Diazoamidokörpers in Petroläther ist ohne Zweifel viel grösser als die des reinen Diazoamidobenzols vom Schmelzp. 98°.

Zur quantitativen Bestimmung dieser Verhältnisse fehlte vorläufig genügendes Material. Die tief schmelzende Form des Diazoamidobenzols ist also eine stark labile, der Uebergang in das hoch schmelzende Produkt ist bei den eben angeführten Versuchen ganz klar.

Die Gründe für das Vorliegen eines zweiten Diazoamidobenzols können also in der Structurverschiedenheit beider Körper gefunden werden; die Versuchung, an sterische Verhältnisse zu denken, ist allerdings sehr gross, doch halte ich es für überflüssig und nicht eben förderlich, jeden neuen Befund mit weitläufigen Speculationen in die Welt zu schicken: umfassende Untersuchungen, von den verschiedensten Gesichtspunkten aus angestellt und durchgeführt, sind nothwendig.

Lässt man die übliche Structurformel für Diazoamidobenzol allein gelten, so wüsste man keine Erklärung für die vorhandene Isomerie — als Stereochemie. Acceptirt man die von mir vorgeschlagene Formulirungsweise, so ist man durchaus noch nicht gezwungen, die letzten Gründe in räumlicher Lagerung zu suchen. Kann man sich nicht dazu entschliessen, so ist die Tragweite der Synthese von isomeren Diazoamidokörpern von der Structur $R.N_3H.R$ ohne Zweifel sehr gross, wie schon Bamberger ausführte.[1])

Dresden, im Juli 1897.

Zur Kenntniss isomerer Amidine;

von

R. Walther.

(Entgegnung.)

Von Wheeler[2]) wurde behauptet, dass isomere Methenylphenyl-tolylamidine nicht existirten. Ich habe vorläufig keinen Grund, meine Angaben widerrufen zu müssen. Meine damalige kurze Publication trug den ausgesprochenen Charakter einer sog. vorläufigen Mittheilung. Inzwischen ist das Thema mit Erfolg weiter bearbeitet worden; die Veröffentlichung wird gelegentlich erfolgen.

[1]) Bamberger, Ber. **27**, 2596.

[2]) Wheeler, Amer. Chem. Journ. **19**, 367. (1897.)

Geschlossen am 12. Juli 1897.

1897. No. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 55.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

☞ Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) completen Jahrgang 24 M.